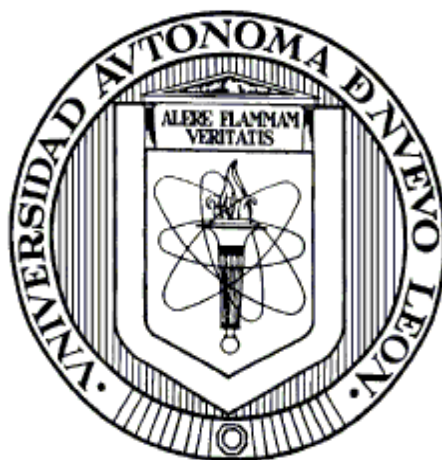


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DESARROLLO DE COMPOSITOS DE $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Y KBiO_3/OGR
POR MICROONDAS PARA SU APLICACIÓN
EN PROCESOS FOTOINDUCIDOS**

POR

TERESA DE JESÚS MONTALVO HERRERA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

OCTUBRE, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DESARROLLO DE COMPOSITOS DE $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Y KBiO_3/OGR
POR MICROONDAS PARA SU APLICACIÓN
EN PROCESOS FOTOINDUCIDOS**

POR

TERESA DE JESÚS MONTALVO HERRERA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

OCTUBRE, 2019

DESARROLLO DE COMPOSITOS DE $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Y KBiO_3/OGR
POR MICROONDAS PARA SU APLICACIÓN
EN PROCESOS FOTOINDUCIDOS

Aprobación de la tesis:

DR. DANIEL SÁNCHEZ MÁRTINEZ
Director de tesis

DRA. DIANA BERENICE HERNANDEZ URESTI
Co-director de tesis

DRA. MARÍA ELVIRA ZARAZÚA MORÍN
Revisor interno

Aprobación de la tesis:

DRA. MARÍA ROCÍO ALFARO CRUZ
Revisor interno

DR. JUAN FRANCISCO LUNA MARTÍNEZ
Revisor externo

DR. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Postgrado

RESUMEN

Teresa de Jesús Montalvo Herrera

Fecha de Graduación: Octubre, 2019

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: DESARROLLO DE COMPOSITOS DE $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Y KBiO_3/OGR POR MICROONDAS PARA SU APLICACIÓN EN PROCESOS FOTOINDUCIDOS.

Número de páginas: 171

Candidato para el grado de Doctor en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Área de Estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método del Estudio: En el presente trabajo, se desarrollaron los compositos del bismutato de potasio (KBiO_3) con materiales bidimensionales. Los materiales bidimensionales seleccionados para el estudio fueron el nitruro de carbono tipo grafito ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) y el óxido de grafeno reducido (OGR). Estos materiales bidimensionales fueron seleccionados debido a su naturaleza. Los compositos se obtuvieron mediante la técnica de microondas con diferentes proporciones de cada material, para observar el efecto de la concentración de los diferentes materiales en el desempeño de los compositos. Los polvos de los compositos fueron caracterizados por Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD), Espectroscopía de Fotoluminiscencia, Espectroscopía Infrarroja, Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Fisisorción de Nitrógeno.

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los compositos preparados fue determinada mediante la degradación de ciprofloxacina (CPFX) a 10 ppm, la producción de hidrógeno mediante la separación de la molécula de agua; y la obtención de productos de valor agregado al oxidar parcialmente la molécula de alcohol anisilo, con una concentración 0.5 mM.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró el desarrollo de compositos con un material semiconductor (KBiO_3) y un material bidimensional ($\text{g-C}_3\text{N}_4$ o OGR), mediante la técnica de microondas; implicando una mejor combinación de los materiales que conforman el composito, sin alterar la morfología de los materiales o composición química.

Se observó diferente rendimiento de los compositos en cada proceso fotoinducido, atribuido principalmente a la naturaleza de cada material. Algunas combinaciones de los compositos favorecen los procesos de reducción, como es la producción de hidrógeno, en cambio los procesos de oxidación no se obtuvo un mayor rendimiento.

La caracterización por espectroscopía de fotoluminiscencia, arrojó información sobre las propiedades ópticas de los compositos, siendo esto, el factor que predomina en el rendimiento de los compositos. Las transiciones electrónicas que se observan en los compositos determinan el comportamiento fotocatalítico.

FIRMA DEL ASESOR: _____

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Agradecimientos

A la faculta de Ingeniería Civil, por permitirme ser parte del nuevo programa de Doctorado en Ingeniería con Orientación en Ingeniería Civil.

Al departamento de Ecomateriales y Energía, por mi estancia durante más de 5 años, por facilitarme las instalaciones, los equipos y materiales para el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Leticia Torres Guerra, jefa del departamento de Ecomateriales y Energía; por brindarme todo su apoyo durante los años que estuve dentro del programa. Por su voto de confianza, al permitirme manipular los equipos especializados, usar las instalaciones del departamento en horarios no específicos, que sé de antemano, en otros programas, no se cuenta con esta facilidad. Y, sobre todo, por su gran dedicación al programa y a la formación de personas altamente competitivas.

Al Dr. Isaías Juarez, por su grande atención y paciencia a los alumnos y personal del departamento.

A la Dra. Elvia Zarazúa, por escucharme y brindarme todos sus consejos; y por esos momentos al compartir una taza de café, significan mucho para mí.

A la Q.F.B. Silvia López, por su infinita paciencia y amabilidad al momento de enseñarme el uso del microscopio electrónico de barrido.

A todos los doctores que conforman el departamento de Ecomateriales y Energía, la Dra. Ali Huerta, Dra. Edith Luévano. Dr. Juan Manuel Mora, Dra. Rocío Alfaro, M.C. Omar Carrasco, por responder todas las dudas que se presentaron durante este estudio.

A todos mis compañeros de trabajo, por demostrar su amistad durante estos años.

Especialmente quiero agradecer al Dr. Daniel Sánchez, sin él, este trabajo no se hubiera realizado. Gracias por permitirme trabajar con usted, durante más de 5 años, donde aprendí muchas cosas, tanto en el ámbito académico como personal. Por siempre ser un guía durante estos años, permitirme tomar ciertas decisiones y corregirme cuando era necesario.

Tabla de contenido

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN.....	14
1.1 Problemática ambiental.....	14
1.1.1 Contaminación del agua	14
1.1.2 Cambio climático y suministro de energía	18
1.2 Química verde en la síntesis de compuestos de valor agregado.....	20
1.3 Fotocatálisis	23
1.3.1 Semiconductores como fotocatalizadores.....	25
1.3.2 Materiales bidimensionales	31
1.3.3 Compositos para fotocatálisis.....	41
1.4 Antecedentes	45
1.5 Hipótesis.....	48
1.6 Objetivo general.....	48
1.6.1 Objetivos específicos	48
2. Parte Experimental	49
2.1 Síntesis de los materiales	49
2.1.1 Síntesis del nitruro de carbono tipo grafito ($g-C_3N_4$)	49
2.1.2 Síntesis del bismutato de potasio ($KBiO_3$).....	50
2.1.3 Obtención de Óxido Grafeno Reducido (OGR)	52
2.1.4 Obtención de los compositos.....	54
2.2 Caracterización de los materiales	55
2.2.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.	55
2.2.2 Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido (MEB)	56
2.2.3 Análisis de área superficial: Técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	56
2.2.4 Caracterización de las propiedades ópticas de los materiales: Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) y Fotoluminiscencia (PL).....	56
2.2.6 Análisis composicional: Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	57
2.3 Pruebas fotocatalíticas.....	58
2.3.1 Degradación de contaminantes emergentes:.....	58

2.3.2 Producción de hidrógeno.....	60
2.3.3 Síntesis de compuestos de valor agregado:.....	61
3. Resultados.....	63
3.1 Caracterización de KBiO_3 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y sus compositos.	64
3.1.1 Caracterización por difracción de rayos x.....	65
3.1.2 Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)	66
.....	71
.....	71
3.1.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)	71
.....	72
.....	72
3.1.4 Determinación del área superficial.....	73
3.1.5 Obtención del valor de banda prohibida (E_g)	74
3.1.6 Caracterización óptica por fotoluminiscencia.....	79
3.2 Pruebas fotocatalíticas.....	84
3.2.1 Pruebas de degradación de compuestos orgánicos	85
3.2.2 Pruebas de producción de hidrógeno.....	97
3.2.3 Síntesis de compuestos de valor agregado.....	101
3.3 Modificaciones de los materiales $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y KBiO_3	105
3.3.1 Exfoliación química del $\text{g-C}_3\text{N}_4$	106
3.3.2 Síntesis de KBiO_3 por hidrotermal y sonoquímica	119
3.3.3 Compositos con $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exfoliado y KBiO_3 obtenido pos métodos alternos de síntesis. 131	
3.4 Discusiones generales parte A	133
3.5 Óxido de Grafeno Reducido (OGR)	134
3.5.1 Caracterización del OGR	135
3.5.2 Composito KBiO_3/OGR	137
4. Conclusiones	144
6. Artículos a partir de este trabajo	146
Referencias.....	148
Anexo 1	168

Anexo 2	169
Anexo 3	170
Anexo 4	171

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones.	34
Tabla 2. Algunas propiedades del grafeno con sus posibles aplicaciones.	36
Tabla 3. Condiciones del microondas para cada solvente utilizado en la exfoliación del $g-C_3N_4$	50
Tabla 4. Porcentajes de cada material y nomenclatura para los compositos con $KBiO_3$ y OGR u OGL	55
Tabla 5. Porcentajes de cada material y nomenclatura para los compositos con $KBiO_3$ y $g-C_3N_4$	55
Tabla 6. Valores de área superficial para los materiales y compositos.....	74
Tabla 7. Valores de E_g calculado para los materiales sintetizados.....	77
Tabla 8. Valores de E_g de los polvos exfoliados.	112
Tabla 9. Valores de E_g , obtenidos para el $KBiO_3$ con diferentes métodos de síntesis. .	123

Lista de Figuras

Figura 1. Distribución global del número de estudios publicados sobre la identificación de fármacos en aguas superficiales y los fármacos identificados con valores superiores a 1.0 µg/L. Adaptado de <i>Huges, S.R. et al.</i> [11].	17
Figura 2. Niveles atmosféricos de CO ₂ medidos en el observatorio Mauna Loa, Hawaii. <i>Datos obtenidos de NASA/Global Climate Change-Vital Signs of the Planet.</i>	19
Figura 3 Emisiones de CO ₂ por combustible fósil, demanda de energía y población en la década del 2005-2015. <i>Datos obtenidos de International Energy Agency (IEA)</i> [23].	20
Figura 4 Reacciones de oxidación de un a) alcohol primario a aldehído y de un aldehído a ácido carboxílico completando la oxidación del alcohol b) de un alcohol secundario generando una cetona.	22
Figura 5. Algunas de las aplicaciones de fotocátalisis usando como fuente de energía el sol.	24
Figura 6. Esquema del proceso de fotocátalisis, cuando un semiconductor es irradiado con luz.	26
Figura 7. Estructura en poliedros del NaBiO ₃ . Imagen tomada de Liu <i>et al.</i> [72].	29
Figura 8 Configuración en poliedros del KBiO ₃ , donde se puede apreciar que presenta una estructura tipo túnel.	30
Figura 9. a) Grafeno, con su arreglo de carbono en anillos hexagonales dispuestos en una sola capa. b) el mismo arreglo de anillos hexagonales de carbono, pero doblados para formar un fullereno, formando una estructura 0D c) Un nanotubo de carbono a partir del mismo arreglo de los átomos de carbono, formando una estructura 1D. d) Varias láminas de grafeno apiladas, para formar “n” número de capas para formar una estructura 3D. Imagen tomada de Geim & Novosolov [80].	33
Figura 10. Clasificación de los métodos de síntesis del grafeno.	36
Figura 11. a) Grafito conformado por n número de capas de átomos de carbono con un arreglo hexagonal en forma de panal. b) Óxido de grafito obtenido a partir de una oxidación química. c) óxido de grafeno, obtenido a partir del óxido de grafito mediante una exfoliación por ultrasonido. D) Óxido de grafeno reducido, el cual resulta de un proceso de reducción con diversos agentes reductores.	38
Figura 12. Distintos polimorfos del nitruro de carbono obtenidos mediante cálculos teóricos [113]. Imagen obtenida de Montigaud [114].	39
Figura 13. Distintos precursores para la formación de g-C ₃ N ₄ .	41
Figura 14. Mecanismos de calentamiento mediante acción de microondas. El cual puede ser por polarización, cuando una molécula presenta cargas parciales y con el cambio de polarización de las microondas, hace que las cargas de las moléculas se muevan intentando seguir el campo eléctrico; o por conducción iónica, cuando hay iones presentes en el sistema, estos se aceleran por acción del campo eléctrico.	43

Figura 15. Reactor de fotocatalisis para degradación de moléculas orgánicas.....	59
Figura 16. Reactor fotocatalítico para la producción de hidrógeno.....	60
Figura 17. Reactor fotocatalítico para la síntesis de compuestos de valor agregado.....	62
Figura 18. Tonalidades obtenidas en los polvos: a) $g-C_3N_4$, b) 20% $KBiO_3$ -80% C_3N_4 , c) 20% $KBiO_3$ -80% C_3N_4 , d) 20% $KBiO_3$ -80% C_3N_4 y e) $KBiO_3$	64
Figura 19. . Patrón de difracción de rayos x de a) $KBiO_3$ obtenido por el método de Brauer modificado b) $g-C_3N_4$	66
Figura 20. Patrón de difracción de rayos x de: a) 20% $KBiO_3$ /80% $g-C_3N_4$, b) 50% $KBiO_3$ /50% $g-C_3N_4$ y c) 80% $KBiO_3$ /20% $g-C_3N_4$. * Plano (002) de $g-C_3N_4$	66
Figura 21. Mecanismo de la formación del $g-C_3N_4$ mediante la policondensación de la melamina.	67
Figura 22. Espectros IR de melamina (precursor) y de $g-C_3N_4$, obtenido a 550°C.	68
Figura 23. Espectros de IR de compositos con porcentajes bajos de $g-C_3N_4$. De arriba hacia arriba: Composito con 99% $KBiO_3$ -1% $g-C_3N_4$, 97% $KBiO_3$ -3% $g-C_3N_4$ y 95% $KBiO_3$ -5% $g-C_3N_4$	71
Figura 24. Análisis por microscopio electrónico de barrido (MEB) de las muestras: a) $KBiO_3$, b) $g-C_3N_4$ c) 20% $KBiO_3$ /80% $g-C_3N_4$, d) 50% $KBiO_3$ /50% $g-C_3N_4$ y e) 80% $KBiO_3$ /20% $g-C_3N_4$	72
Figura 25. EDS-mapping de los elementos que conforman el composito. a) 20% $KBiO_3$ /80% $g-C_3N_4$, b) 50% $KBiO_3$ /50% $g-C_3N_4$ y c) 80% $KBiO_3$ /20% $g-C_3N_4$	73
Figura 26. Espectros de UV-Vis reflectancia difusa de todos los polvos obtenidos.	75
Figura 27. Diagrama de bandas para a) $g-C_3N_4$ ⁱ y b) $KBiO_3$ ⁱⁱ . Obtenidos de: i. “Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst” [173] ii. “Electronic structures of efficient $MBiO_3$ ($M = Li, Na, K, Ag$) photocatalyst” [75]	78
Figura 28. Espectros de fotoluminiscencia del $KBiO_3$, excitados con diferente energía.	80
Figura 29. Espectro de fotoluminiscencia del $KBiO_3$, excitado con 4.1 eV.	81
Figura 30. Espectro de fotoluminiscencia de $g-C_3N_4$	82
Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia de los compositos excitados con 3.4 eV.	84
Figura 32. Componentes de la molécula ciprofloxacina.....	85
Figura 33. Curvas de degradación de la ciprofloxacina, utilizado $KBiO_3$ y $g-C_3N_4$ como fotocatalizadores. Adentro del gráfico se muestra la estructura de la molécula de la ciprofloxacina.	86
Figura 34. Espectros de absorción de la degradación de ciprofloxacina utilizando: a) $g-C_3N_4$, b) $KBiO_3$ y c) espectro de absorción de la prueba de adsorción con $g-C_3N_4$	87
Figura 35. Mecanismo de la formación de molécula intermediaria del mecanismo de degradación. a) Adsorción de la molécula de la ciprofloxacina en la superficie del $g-C_3N_4$, el cual presenta algunos grupos amínicos. b) Encendido de la lámpara y generación de cargas fotogeneradas (electrones y huecos), que favorecen el desprendimiento de los grupos amino, los cuales se acoplan a lo molécula de ciprofloxacina. c) Molécula intermediaria propuesta.....	89
Figura 36. Espectro UV-Vis de la reducción de nitrobenzeno a anilina. Obtenido de: <i>Efficient Amphiphilic Poly(propyleneimine) Dendrimer Stabilized Gold Nanoparticle Catalysts for Aqueous Phase Reduction of Nitrobenzene</i> [180]..	91

Figura 37. Pruebas de degradación de ciprofloxacina utilizando los compositos obtenidos por microondas.....	92
Figura 38. Porcentajes de degradación obtenidos por todas las muestras de los compositos.....	93
Figura 39. Espectros de degradación de la ciprofloxacina utilizando: a) composito 20KBO/80CN, b) composito 80KBO/20CN y c) composito 97KBO/3CN	95
Figura 40. Mecanismo propuesto de la formación de la molécula intermediaria, al utilizar los compositos 50KBO/50CN, 60KBO/40CN, 70KBO/30CN y 80KBO/20CN.	97
Figura 41. Evolución de hidrógeno por 3h de reacción, utilizando los compositos de KBiO_3 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y dichos materiales por separado.....	98
Figura 42. Posición de las bandas de conducción y valencia de los semiconductores. ..	99
Figura 43. Producción de hidrógeno de los compositos al terminar las 3 h de reacción.	100
Figura 44. Conversión del alcohol anisilo a anisaldehído utilizando: a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y b) KBiO_3	102
Figura 45. Conversión del alcohol anisilo a anisaldehído utilizando: a) 20KBO/80CN, b) 50KBO/50CN y c) 80KBO/20CN.....	103
Figura 46. Oxidación del alcohol anisilo a anisaldehído y ácido anísico.....	104
Figura 47. Porcentajes de conversión y selectividad para cada uno de los materiales probados.	105
Figura 48. Difractogramas de las muestras exfoliadas con distintas soluciones mediante microondas.	107
Figura 49. Espectros de FT-IR de las muestras exfoliadas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con los distintos solventes.	109
Figura 50. Micrografías de: a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, b) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH}$, c) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-HNO}_3$ y d) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-DMF}$	110
Figura 51. Espectros de absorción de los polvos exfoliados, por espectroscopía de reflectancia difusa.....	111
Figura 52. Espectros de fotoluminiscencia de los polvos exfoliados con distintos solventes.	112
Figura 53. Cinéticas de degradación de ciprofloxacina utilizando las muestras exfoliadas con $(\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH})$, ácido nítrico $(\text{C}_3\text{N}_4\text{-HNO}_3)$ y $\text{N,N-dimetilformamida } (\text{C}_3\text{N}_4\text{-DMF})$	114
Figura 54. Cinéticas de producción de hidrógeno utilizando las muestras exfoliadas con hidróxido de sodio $(\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH})$, ácido nítrico $(\text{C}_3\text{N}_4\text{-HNO}_3)$ y $\text{N,N-dimetilformamida } (\text{C}_3\text{N}_4\text{-DMF})$	115
Figura 55. Cinéticas de conversión del alcohol anisilo y producción de anisaldehído con: a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, b) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-HNO}_3$, c) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH}$ y d) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-DMF}$	117
Figura 56. Porcentaje de conversión de alcohol y selectividad al anisaldehído al término de las cuatro horas de reacción.	118
Figura 57. Difractogramas de KBiO_3 sintetizado por el método de Brauer modificado (B.M.), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT)	120
Figura 58. Micrografías de los polvos de KBiO_3 obtenidos por a) Brauer modificado, b) sonoquímica, c) Hidrotermal	121

Figura 59. Espectros de absorción del bismutato de potasio obtenido por Brauer modificado (B.M.), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT).....	122
Figura 60. Espectros de fotoluminiscencia del KBiO_3 obtenido por Brauer modificado (B.M. KBiO_3), hidrotermal (HT- KBiO_3) y sonoquímica (S.- KBiO_3).	124
Figura 61. Cinéticas de degradación de ciprofloxacina por KBiO_3 sintetizado por los diferentes métodos.....	125
Figura 62. Porcentaje de degradación y adsorción de la molécula ciprofloxacina con el material KBiO_3 obtenido por Brauer modificado (B.M), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT).	126
Figura 63. Producción de hidrógeno de los polvos de KBiO_3 , obtenidos por Brauer modificado (B.M.), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT).....	127
Figura 64. Conversión de un alcohol secundario (alcohol isopropílico) a una cetona (acetona).	128
Figura 65. Cinéticas de conversión del alcohol isopropílico y producción de acetona con: a) KBiO_3 obtenido por Brauer modificado, b) KBiO_3 obtenido por sonoquímica y c) KBiO_3 obtenido por hidrotermal.....	129
Figura 66. Porcentaje de conversión del alcohol isopropílico y selectividad a acetona con KBiO_3 obtenido por Brauer modificado, sonoquímica e hidrotermal.....	130
Figura 67. Cinéticas de degradación de ciprofloxacina con: a) compositos de KBiO_3 , obtenido por Brauer modificado y $\text{g-C}_3\text{N}_4$; b) compositos de KBiO_3 obtenido por hidrotermal y $\text{g-C}_3\text{N}_4$; c) compositos de KBiO_3 Obtenido por Brauer modificado y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exfoliado con HNO_3 ; c) compositos de KBiO_3 obtenido por hidrotermal y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exfoliado con HNO_3	132
Figura 68. a) Representación teórica de la estructura del grafeno y b) Estructura del óxido de grafeno, la cual presenta grupos carbonilos.	134
Figura 69. a) 100 mg de OG comercial después de la evaporación del etanol. b) 100 mg de OG después del tratamiento con DMF bajo radiación de microondas (OGR)	135
Figura 70. Micrografías de a) OG comercial y b) OG después del tratamiento con DMF.	136
Figura 71. Espectros de IR de la muestra de óxido de grafeno (OG) y de la muestra post-tratamiento con DMF (OGR).	137
Figura 72. Tonalidades de los polvos obtenidos: a) KBiO_3 , b) 99% KBiO_3 /1%OGR, c) 95% KBiO_3 /5%OGR, d) 90% KBiO_3 /10%OGR.....	138
Figura 73. Micrografía y análisis de EDS del composito a) 99% KBiO_3 /1%OGR, c) 95% KBiO_3 /5%OGR, d) 90% KBiO_3 /10%OGR.....	139
Figura 74. Espectros de absorbancia de los polvos obtenidos de KBiO_3 y OGR, con diferentes relaciones de OGR.	140
Figura 75. Fotoluminiscencia de los polvos obtenidos, utilizando una energía de excitación de 4eV.	141
Figura 76. a) Cinética de degradación de la ciprofloxacina con los compositos obtenidos. b) Porcentajes de adsorción de la ciprofloxacina en los compositos.	142

Figura 77. a) Comparativa de la producción de hidrógeno con los materiales y los compositos KBiO_3/OGR . b) Cinéticas de producción de hidrógeno de los compositos KBiO_3/OGR	143
--	-----

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática ambiental

Entre los grandes desafíos globales que enfrenta la humanidad para el desarrollo humano y conservación del planeta, se pueden mencionar: el cambio climático, contaminación de agua y suministro de energía. Estos tres desafíos globales son de índole ambiental. Por tal motivo, se necesitan tecnologías capaces de solucionar estos problemas ambientales que afectan en gran medida al desarrollo de la humanidad. Sin embargo, las tecnologías además de afrontar estos problemas, deberán ser ambientalmente amigables, bajo costo y de fácil manejo.

1.1.1 Contaminación del agua

El primer reporte asociado a las repercusiones en los ecosistemas por el uso inmoderado de sustancias químicas, fue el libro de Rachel Carson “primavera silenciosa” publicado en 1962. En su libro alertaba del uso desmedido de sustancias químicas como los herbicidas e insecticidas, pero en particular del dicloro difenil tricloroetano (DDT)[1]. El DDT, se utilizaba de manera generalizada, ya que no presentaba efectos adversos directos en los humanos, por ello se empleaba en granjas, casas, personas y tropas del ejército, para combatir los mosquitos, piojos y pulgas

causantes de enfermedades como la malaria, tifus, fiebre amarilla, entre otras. Después de la segunda guerra mundial aumentó el consumo de DDT; todos los cultivos de America del Norte eran tratados con este insecticida, por lo que su producción era masiva [2].

Durante varios años, Carson recaudó datos que comprobaban el efecto del DDT en los ecosistemas. Expuso que la lluvia podía lixiviar el DDT hasta lagos y arroyos, provocando la muerte de ciertos animales como ratas almizcleras, ardillas y gatos silvestres, entre otros. El DDT llegaba a acumularse en los mamíferos mediante la cadena trófica, causando estragos en su reproducción [1]. Sin lugar a duda, el libro de Carson logró despertar el interés de civiles y de la comunidad científica, sobre el uso de pesticidas. Sentando así las bases de la ecología moderna.

A pesar que el libro fue publicado en la década de los 60's y que con ello trajo consigo grandes avances en la ecología y una mayor concientización sobre el inadecuado manejo de sustancias químicas que se liberan al ambiente, fue hasta la década de los 90's cuando resultaron los primeros reportes con mediciones y bases científicas sobre la presencia de herbicidas y pesticidas en los cuerpos de agua [3] y posteriormente los hallazgos de fármacos en agua [4]. Gracias a estos reportes, se identificó un nuevo tipo de contaminantes, los cuales nombraron: contaminantes emergentes.

La agencia de protección ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) los define como contaminantes que no habían sido reconocidos y que su presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero si la preocupación por las posibles

consecuencias a los ecosistemas y la salud humana. Estos contaminantes se pueden clasificar como: contaminantes orgánicos de uso global como los pesticidas y herbicidas, fármacos y productos de cuidado personal, disruptores endocrinos y nanopartículas.

Dentro de la clasificación de los denominados contaminantes emergentes, los compuestos que han atraído más atención recientemente en relación con la contaminación del agua son los fármacos. Debido a que presentan una gran estabilidad química, al ser fabricados para alcanzar un efecto terapéutico en los seres vivos [5]. Por lo tanto, no es posible eliminarlos por los sistemas convencionales de agua [6]; y al término del tratamiento convencional estarán presentes en los efluentes llegando hasta los ríos [7-8], arroyos [9] y agua limpia [10].

Existen diversos estudios donde reportan las concentraciones de ciertos fármacos en cuerpos de agua. Hughes et al. realizaron un análisis de todos los estudios hechos en la década de los 90's y 00's. En su análisis reportan la cantidad de estudios realizados en todos los países (Ver Figura 1) y encontraron que los fármacos con mayor incidencia son los antibióticos, seguidos de los antiinflamatorios no esteroideos [11]. En la Figura 1 se hace una adaptación de los resultados obtenidos por Hugues et al. de los fármacos con mayor incidencia y niveles altos en cuerpos de agua. Estos niveles son superiores al valor de 1.0 µg/L, el cual es la máxima concentración de fármacos en efluentes, recomendado por la EPA. Como se puede observar los fármacos con mayor

concentración son los antiinflamatorios (Diclofenaco y Naproxeno), anticonvulsivos (Carbamazepina) y antibióticos (Eritromicina y Ciprofloxacina); de estos resalta el valor obtenido de la Ciprofloxacina alcanzando un valor de 6.5 $\mu\text{g/L}$.

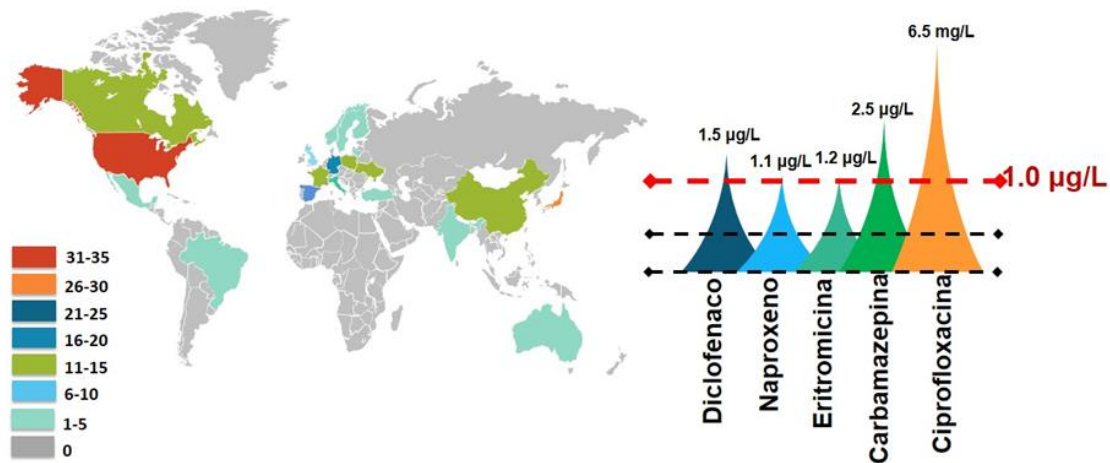


Figura 1. Distribución global del número de estudios publicados sobre la identificación de fármacos en aguas superficiales y los fármacos identificados con valores superiores a 1.0 $\mu\text{g/L}$. Adaptado de *Huges, S.R. et al. [11]*.

Entre los reportes sobre la presencia de fármacos en cuerpos de agua en México, se puede mencionar el de Siemens *et al.*, en este reporte analizaron la cuenca Valle del Mezquital en el año 2005, y encontraron la presencia de fármacos de uso común como el naproxeno (8.1 $\mu\text{g/l}$), ibuprofeno (3.5 $\mu\text{g/l}$) y diclofenaco (1.0 $\mu\text{g/l}$), adicionalmente algunos antibióticos como la eritromicina (1.3 $\mu\text{g/l}$) y trimetoprima (1.2 $\mu\text{g/l}$) [12]. Años más tarde, Dalkmann *et al.* analizaron el suelo que utiliza para su riego el agua del Valle del Mezquital; encontraron concentraciones considerables de carbamazepina (5.4

µg/Kg), sulfametoxazol (4.3 µg/kg) y ciprofloxacina (1.4 µg/kg), adicionalmente reportaron que los fármacos ácidos tales como el naproxeno, diclofenaco y bezafribato no se acumulaban en el suelo, por el riego con agua del Valle del Mezquital [13].

De acuerdo a la Unión Europea, la principal preocupación de la presencia de antibióticos y/o sus metabolitos, es la generación de cepas bacterianas resistentes a los antibióticos convencionales [14]. Con base en estos reportes, se debe concientizar sobre regulaciones de fármacos en efluentes; así como la generación de procesos avanzados para tratamiento de agua con presencia de fármacos.

1.1.2 Cambio climático y suministro de energía

De acuerdo a la Convención de Marco de las Naciones Unidas se define al cambio climático como: “un cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmosfera y que se suma a la variabilidad natural del clima observadas durante periodos de tiempo comparables”.

En este siglo se ha prestado atención al cambio climático debido a todos los efectos que se están observando como: la pérdida de hábitat de algunos animales [15-17], inundaciones [18,19], sequías [20, 21], crisis en la producción de alimentos [22], entre otros. El cambio climático se atribuye a la gran cantidad de gases de efecto invernadero que liberan a la atmosfera.

Uno de los gases de efecto invernadero de mayor concentración en la atmósfera es el CO₂ [23], alcanzando niveles record en el 2017 con 405 ppm de CO₂ (Ver Figura 2). Según los reportes de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), el aumento de la población trae consigo una mayor demanda de energía y por ende hay una mayor emisión de CO₂, como se aprecia en la Figura 3.

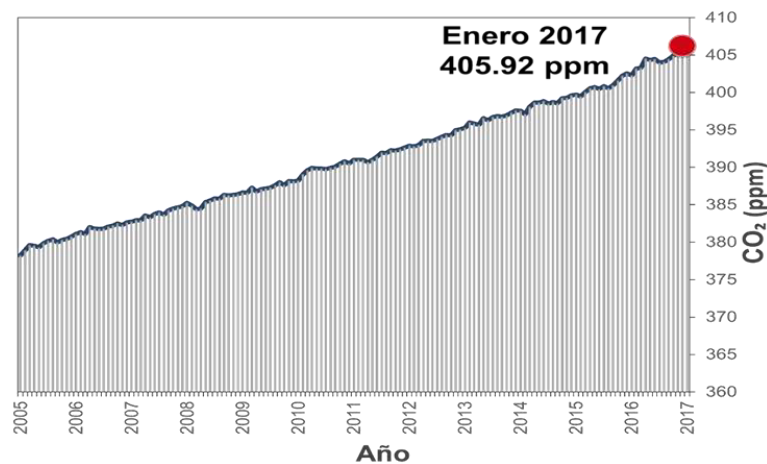


Figura 2. Niveles atmosféricos de CO₂ medidos en el observatorio Mauna Loa, Hawaii. Datos obtenidos de NASA/Global Climate Change-Vital Signs of the Planet.

Debido a la gran cantidad que se presenta en la atmosfera, se han realizado convenios a nivel mundial, como el protocolo de Kyoto y la cumbre de Paris, para disminuir las emisiones de este gas. Sin embargo, gran parte de las emisiones de este gas, se debe a la utilización de combustibles fósiles para la producción de energía. Por lo que además de evitar las emisiones y captar parte del CO₂ en la atmosfera, es necesario cubrir la demanda de energía con tecnologías alternas que sean verdes.

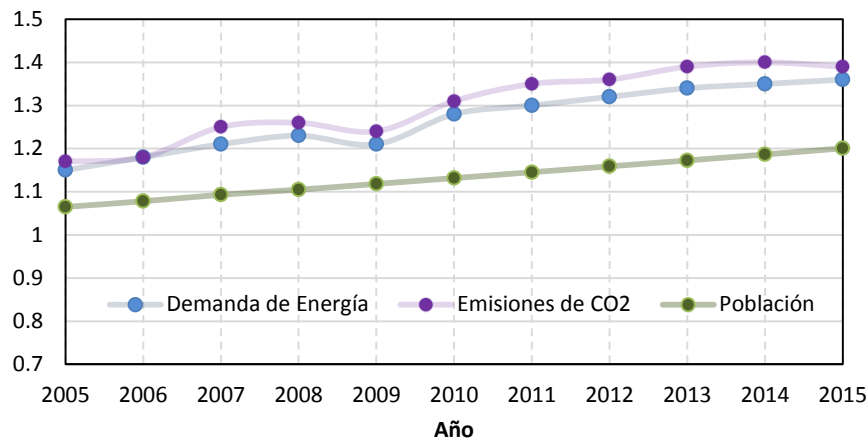


Figura 3 Emisiones de CO₂ por combustible fósil, demanda de energía y población en la década del 2005-2015. Datos obtenidos de *International Energy Agency (IEA)* [23].

Una de las propuestas de fuente alterna de energía, es el uso de hidrógeno como combustible [24,25], ya que la combustión de éste, produce alrededor de tres veces la energía de una combustión de gasolina, aunado que el producto de su combustión es agua, evitando la emisión de gases de efecto invernadero a la atmosfera.

1.2 Química verde en la síntesis de compuestos de valor agregado

Una fuerte contribución a los problemas ambientales mencionados anteriormente se debe a los procesos químicos industriales. Debido a la alta producción de compuestos químicos para satisfacer la demanda de consumo, se cae en un uso inadecuado de recursos naturales, producción de residuos y adicionalmente un excesivo consumo de energía para realizar los procesos. Para evitar un gran deterioro

ambiental se están realizando acciones como los principios de la “Química Verde”. La Química Verde tiene como función el diseño de procesos, la preparación y el uso de productos químicos con un potencial de contaminación y riesgo ambiental menor a los tradicionales; basados en diferentes tecnologías con el objetivo de prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en los laboratorios de investigación y economizar tiempo y recursos [26,27].

Dentro de los procesos y reacciones de Química Verde se pueden mencionar la síntesis de compuestos de valor agregado. Los compuestos de valor agregado resultan de una reacción o transformación de reactivos o materias primas que son de fácil acceso (por lo general suelen ser el subproducto de un proceso); y a su vez los compuestos de valor agregado son la materia prima o los reactivos de partida de otro proceso.

Entre los procesos más estudiados para la obtención de productos de valor agregado, está la transformación de celulosa, ya que es una biomasa abundante. Se han diseñado procesos para la conversión de la celulosa en polioles como el manitol y sorbitol, que se utilizan ampliamente en la industria farmacéutica y alimenticia [28,29].

Adicionalmente se han explorado procesos para la obtención de cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos, mediante la oxidación de alcoholes. Para este tipo de reacciones, por lo general se usa un agente oxidante en condiciones ácidas (Ver Figura 4). Por lo que, la obtención de cetonas y aldehídos por métodos más verdes ha

generado grandes expectativas; ya que estos productos químicos son de gran importancia en la industria. Por mencionar un ejemplo, el consumo de la acetona de un país, es un parámetro del nivel de desarrollo; debido a que la acetona es utilizada ampliamente para la producción de ciertos polímeros que se utilizan en la industria automotriz, así como la fabricación de barnices y su uso como solvente en ciertos procesos [30,31]. Así mismo, los aldehídos son usados ampliamente en diversos campos de la industria, como la alimenticia, generación de fragancias, entre otras.

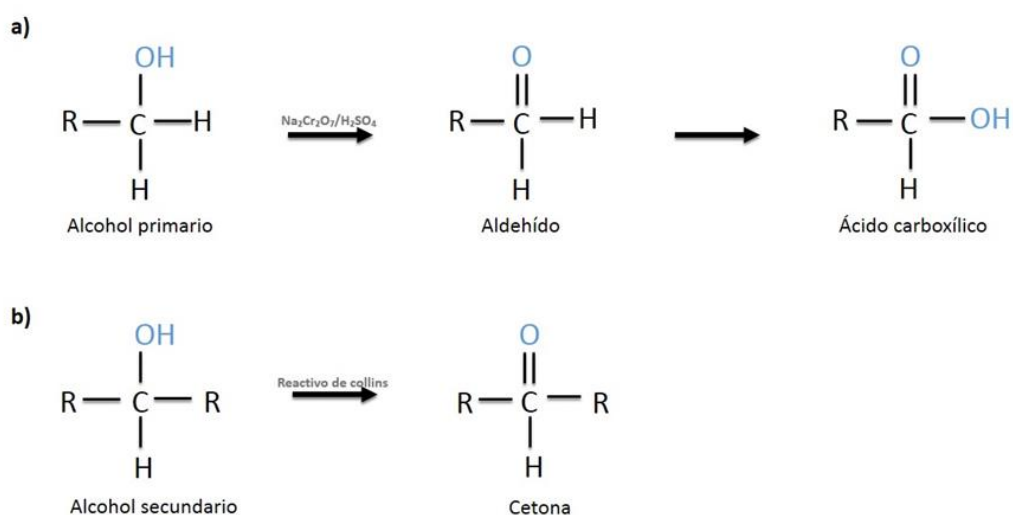


Figura 4 Reacciones de oxidación de un a) alcohol primario a aldehído y de un aldehído a ácido carboxílico completando la oxidación del alcohol b) de un alcohol secundario generando una cetona.

Entre los aldehídos que destacan en cuanto a consumo y valor industrial se encuentra el cinamaldehído, tan solo en el año 2018 su mercado fue alrededor de 927.6 millones de dólares [32], su valor recae en que es ampliamente utilizado como aditivo, para mejorar las propiedades organolépticas de los alimentos, ya que este aldehído es el responsable del aroma y sabor de la canela. Adicionalmente se está

estudiando el cinamaldehído como un recurso para tratar la diabetes [33,34], como agente antimicrobiano [35,36] y como insecticida [37]. Otro aldehído que tiene un valor comercial es el anisaldehído, este aldehído es usado en la fabricación de cosméticos y fragancias [38], ya que el anisaldehído presenta el olor característico del anís. Pero el principal uso de este aldehído, es la fabricación de la vainillina [39], utilizado como esencia para conferir el aroma a vainilla tanto a cosméticos como alimentos [40]. Sin embargo, la obtención de estos compuestos orgánicos en los procesos convencionales interviene el uso de catalizadores hechos a base de metales preciosos, así como temperaturas elevadas o el uso de agentes muy oxidantes como se mencionó al inicio [41-44]. Por lo que la búsqueda de nuevas rutas de síntesis con uso de tecnología más verdes es de gran relevancia para el desarrollo de esta rama.

1.3 Fotocatálisis

Con base en los problemas ambientales planteados anteriormente, es necesario desarrollar tecnologías capaces de solucionar dichas problemáticas. Por lo cual una de las tecnologías que ha llamado la atención a la comunidad científica para atender este tipo de problemas es la fotocatálisis.

La fotocatálisis se ha presentado como una tecnología limpia y ambientalmente amigable, ya que su aplicación resulta en la purificación del aire, al crear materiales de autolimpieza para reducir los gases NO_x [45], en la descontaminación de cuerpos de

agua impactados con compuestos orgánicos [46], así como en la producción de H_2 a partir de agua [47], la obtención productos de valor agregado al reducir CO_2 [48] y en la síntesis de compuestos de valor agregado (Figura 5) [49].

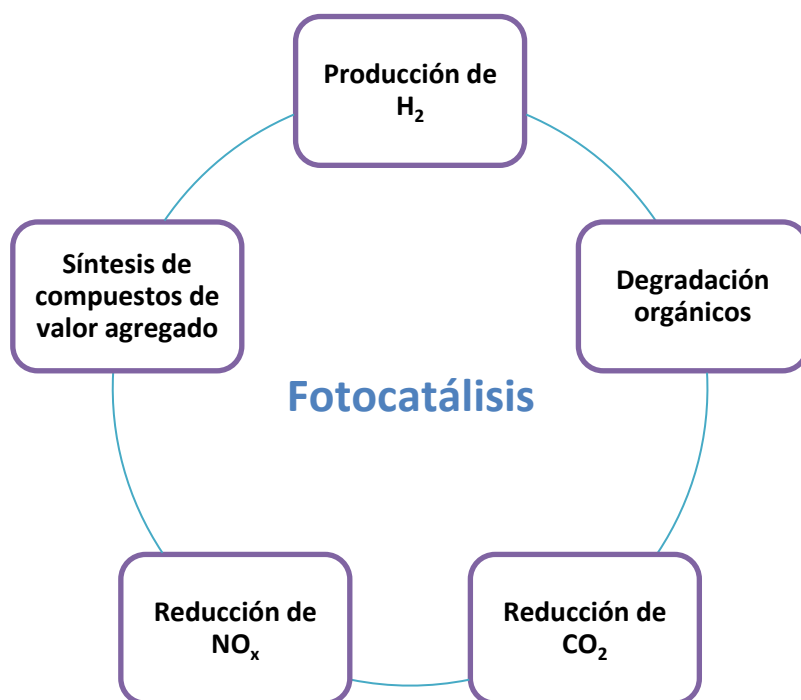


Figura 5. Algunas de las aplicaciones de fotocatalisis usando como fuente de energía el sol.

Dicha tecnología se lleva a cabo como una catálisis convencional, en donde un semiconductor será el catalizador y en la superficie del mismo se llevarán a cabo los fenómenos de adsorción-desorción de los adsorbatos (moléculas orgánicas a degradar, agua, NO_x , CO_2 , etc.) y las reacciones de óxido-reducción, pero con la diferencia que, para activar al catalizador se necesita incidir luz.

La energía que se utiliza para activar los fotocatalizadores (semiconductores) se puede obtener de una fuente de luz y el ideal de esta fuente de luz es el sol, por lo que uno de los mayores retos para el desarrollo de esta tecnología, es la obtención de materiales que sean capaces de activarse con luz visible, para aprovechar la radiación solar.

1.3.1 Semiconductores como fotocatalizadores

Un semiconductor, a comparación de un material conductor, presenta una diferencia de energía (E_g) entre la banda de valencia y la banda de conducción, la cual se conoce como banda prohibida o “band gap”, esto hace que los electrones no puedan pasar libremente de la banda de valencia a la banda de conducción, tal como sucede en los materiales conductores. Sin embargo, esta diferencia de energía (E_g), no es demasiado grande como en el caso de los materiales aislantes ($E_g > 4 \text{ eV}$). Entonces, en un semiconductor un electrón se puede promover de la banda de valencia (estados energéticos basales) a la banda de conducción (estados energéticos mayores), al aplicar una energía igual o mayor a la banda prohibida. Esta energía puede ser luz con cierta longitud de onda, cuando el electrón pasa a estados energéticos mayores deja una carga positiva en el estado basal, a esta carga se le conoce como hueco, como estas cargas son generadas por luz, se les denomina cargas fotogeneradas y son las responsables de los procesos fotocatalíticos del sistema. En la Figura 6, se representa la generación de las cargas en un semiconductor.

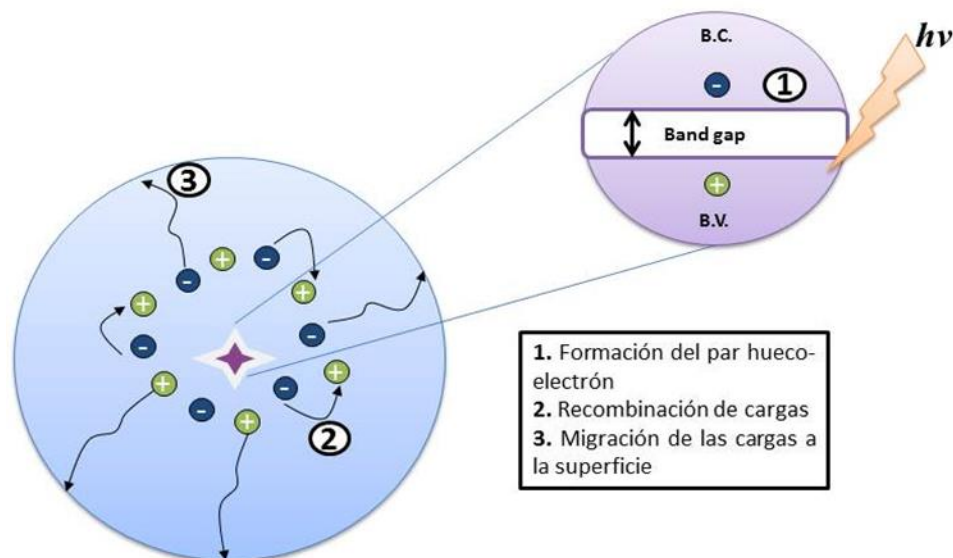


Figura 6. Esquema del proceso de fotocatalisis, cuando un semiconductor es irradiado con luz.

El primer semiconductor utilizado en un proceso fotocatalítico fue el dióxido de titanio (TiO_2), gracias al trabajo de Fujishima publicado en los años 70, en el cual elaboraron un electrodo de TiO_2 y observaron la descomposición del agua al irradiar este semiconductor [50]. Este trabajo abrió la posibilidad del estudio de semiconductores para su aplicación en fotocatalisis y una amplia gama de posibilidades de mejorar el material modificando sus propiedades fisicoquímicas [51]. Al modificar las propiedades fisicoquímicas de un semiconductor, estas repercuten en la actividad fotocatalítica, ya que se ha observado que el área superficial [52,53] cristalinidad [54,55] y tamaño de partícula [56], juegan un rol importante en el desempeño del material para los procesos fotoinducidos. Adicionalmente, se ha estudiado que la estructura cristalina de un material afecta en la actividad fotocatalítica, como caso puntual los semiconductores que presenta estructura tipo túnel, se observan excelentes propiedades fotocatalíticas, al exhibir este tipo de estructura aumenta el transporte de cargas a la superficie del

material, donde se llevarán a cabo todos los fenómenos de la fotocatalisis, y adicionalmente se observa una disminución de la recombinación de cargas [57,58].

1.3.1.1 Semiconductores base bismuto

Como se mencionó en el apartado anterior el TiO_2 , fue el primer semiconductor en ser utilizado en procesos fotocatalíticos y actualmente se pueden encontrar miles de reportes relacionados con el TiO_2 , y su uso en distintos procesos fotoinducidos. Pese a que el TiO_2 es de fácil obtención, presenta una gran desventaja (al igual que el óxido de zinc, ZnO). Al tener un band gap mayor a 3 eV, necesita una energía mayor para promover los electrones a la banda de conducción; esta energía, cae dentro del espectro ultravioleta (UV). Y al tener una visión a futuro de la tecnología de fotocatalisis, se espera aprovechar la radiación del sol, la cual se compone principalmente de luz visible. Esto limita la aplicación de semiconductores con un band gap mayor, por ende, se han realizados esfuerzos para disminuir el band gap del TiO_2 y, por otro lado, obtener materiales semiconductores capaces de absorber dentro del espectro visible que se puedan usar en los procesos fotocatalíticos.

Uno de los materiales que ha sido objeto de estudio para procesos fotoinducidos es el bismuto, ya que es un elemento que no presenta riesgos a la salud, por ser utilizado en tratamientos gastrointestinales [59,60]; y adicional a esto, es ampliamente usado en el desarrollo de materiales para dispositivos ópticos y eléctricos, con la finalidad de disminuir el band gap [61,62].

El bismuto puede presentarse como trivalente (estado de oxidación 3^+) y pentavalente (estado de oxidación 5^+), lo cual le confiere propiedades cuánticas interesantes. En perspectiva, el bismuto en estado de oxidación 3^+ presenta una configuración electrónica $6s^2$ y al ser un óxido semiconductor el oxígeno aporta orbitales 2p, por lo tanto, los orbitales 6s formaron estados arriba de la banda 2p del oxígeno (hibridación de orbitales), aumentando los valores de la banda de valencia [63] y así, se favorece la movilidad de las cargas. De los distintos materiales de bismuto trivalente se puede mencionar el Bi_2O_3 , BiVO_4 , Bi_2WO_6 y $\text{CaBi}_6\text{O}_{10}$, los cuales han presentado buena actividad fotocatalítica [64-67]. Por otro lado, el bismuto pentavalente presenta los orbitales 6s vacíos, esto modificará la banda de conducción, disminuyendo los valores de banda prohibida [63]; por esta razón, cuando el bismuto se encuentra en estado pentavalente los semiconductores presentan valores de E_g pequeños.

Se han caracterizado diferentes bismutatos pentavalentes como el NaBiO_3 , LiBiO_3 , AgBiO_3 , SrBi_2O_6 y KBiO_3 , y han sido estudiados para su aplicación en fotocátalisis [68-71]. Dentro de los bismutatos pentavalentes, el que ha sido más estudiado es el NaBiO_3 , el cual presenta una estructura tipo ilmenita y se puede describir como una estructura formada por capas de octaedros de bismuto y oxígeno (BiO_6), estos octaedros están rodeados por los átomos de sodio (Ver Figura 7). Al caracterizar la estructura de bandas del NaBiO_3 se comprobó que es un semiconductor que puede activarse con luz visible (2.0 eV), debido a la posición de la banda de valencia, y

adicional a ello se observó que este semiconductor presenta un band gap indirecto [72]. Al examinar el NaBiO_3 , se puede especular sobre el efecto de otro átomo con diferente densidad electrónica en la estructura del material, si se intercambia por otro átomo, como el potasio¹.

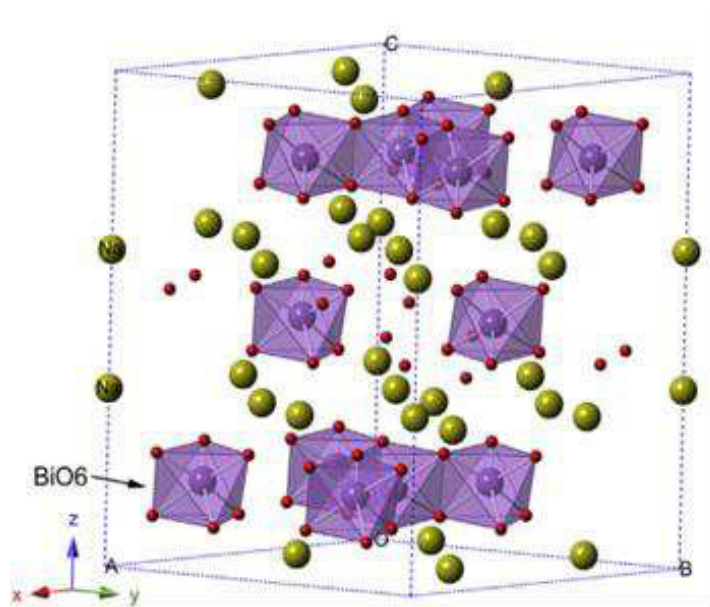


Figura 7. Estructura en poliedros del NaBiO_3 . Imagen tomada de Liu *et al.* [72]

El KBiO_3 , pertenece también a los bismutatos pentavalentes y se ha estudiado la estructura de bandas ya que se presenta atractivo debido a tener un band gap pequeño. Entre los estudios de las estructuras de bandas del KBiO_3 se puede mencionar el trabajo de Papaconstantopoulos *et al.*, en el cual se observa que el KBiO_3 , presenta un comportamiento conductor, similar al de un metal [73]. Años más tarde Li *et al.*

¹ El sodio presenta una configuración electrónica $\text{Na}:[\text{Ne}] 3s^1$, en cambio el potasio a pesar de presentar los mismo electrones en la banda de valencia, presenta una configuración electrónica $\text{K}:[\text{Ar}] 4s^1$

propusieron que existían conos de Dirac en KBiO_3 , por lo que podría presentar un comportamiento de superconductor a altas temperaturas [74]. Sin embargo, en estos trabajos se consideraba que el KBiO_3 presentaba una estructura perovskita al igual que el BaBiO_3 , por lo tanto, se apreciaban otras características electrónicas que no correspondían por completo al KBiO_3 . Fue hasta el 2016, que se publicó un trabajo, donde se realizaba la caracterización de bandas correspondiente al KBiO_3 , donde se consideraba únicamente al potasio como catión dentro de la estructura, en esta caracterización se observa que el KBiO_3 , presenta dos E_g [75], lo cual le confiere propiedades eléctricas interesantes. Por esta razón y aunado que el KBiO_3 , cristaliza en una estructura cúbica y gracias a ello presenta una estructura tipo túnel (Ver Figura 8), por lo que se espera que presente una excelente actividad fotocatalítica; este material se presenta como una oportunidad de estudio para su obtención y aplicación en procesos fotoinducidos.

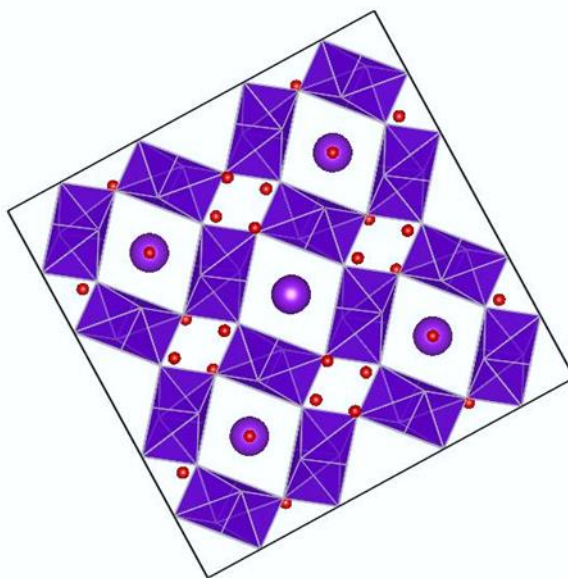


Figura 8 Configuración en poliedros del KBiO_3 , donde se puede apreciar que presenta una estructura tipo túnel.

1.3.2 Materiales bidimensionales

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la tierra y se puede encontrar en la naturaleza en su forma elemental en yacimientos de carbono. Otra característica particular del carbono es su capacidad de formar distintas estructuras moleculares al enlazarse con otros átomos de carbono (alótropos). Estas estructuras presentan propiedades físicas y químicas totalmente diferentes entre sí. Los alótropos más conocidos del carbono son: carbón amorfo, que no presenta una estructura cristalina; lonsdaleíta, que presenta una estructura hexagonal (estructura 3D) y su característica es que tiene una dureza mayor al diamante²; el diamante, que presenta una estructura cúbica centrada en la cara (estructura 3D), con propiedades ópticas y de dureza; fullerenos (C₂₀, C₆₀, C₇₀, C₅₄₀, etc.) presentan una red de carbonos compuesta principalmente por anillos pentagonales, hexagonales y a veces heptagonales, confiriéndole una forma esférica o elipsoide, es decir presentan una estructura 0D, estos materiales aún se encuentran bajo estudio y su principal aplicación es en la nanomedicina; por último se puede mencionar al grafito, siendo el alótropo más estable de carbono, el cual está compuesto por un sistema de anillos bencénicos dispuestos en capas separadas, por ende su estructura es 3D.

Durante varios años se pensó en la posibilidad de un alótropo de carbono que estuviera compuesto solamente por una lámina de carbonos, con un ordenamiento

² En el 2014, Németh *et al.*[76], publicaron un trabajo, donde se propone que la lonsdaleíta no es un alótropo de carbono, sino un diamante con deformación en su estructura cristalina. Con fines prácticos para este texto, se considera a la lonsdaleíta como alótropo de carbono. Para más información sobre este tema consultar el trabajo publicado.

como el grafito. Sin embargo, el trabajo de Peierls refutaba esta idea, ya que los cuerpos sólidos con una estructura 2D, no se consideraban termodinámicamente estables [77].

Se puede mencionar la investigación de Wallace [78], como uno de los primeros trabajos en estudiar un material bidimensional de carbono. Puesto que su principal objetivo era ampliar el conocimiento de la estructura de bandas del grafito, y por lo tanto, en sus modelos considero el mismo arreglo de carbonos, pero con “una sola capa de grafito”.

Fue hasta el año 2004 que los físicos Andréy Gueim y Konstantin Novosiólov presentaron el estudio de un material compuesto por una monocapa de átomos de carbono con una red cristalina hexagonal: el grafeno [79]. Es decir, lograron aislar “una sola capa de grafito”, utilizando una cinta adhesiva y una placa de grafito. En el estudio se menciona que el material presentaba una estructura 2D y adicional a ello era estable a temperatura ambiente.

El hallazgo del grafeno, resultó en todo un estudio de nuevos materiales que presentan esta misma estructura, es decir una estructura bidimensional. Por lo que se puede definir a un material bidimensional, como el arreglo cristalino en una sola capa atómica; para ilustrar lo planteado anteriormente, se puede observar la Figura 9; en la parte superior de la ilustración (Figura 9.a), se muestra el arreglo sistemático de

átomos de carbono en hexágonos que asemejan un panal. Este arreglo solo tiene un átomo de espesor (una capa de átomos), y corresponde a la estructura del grafeno. Cuando se toma una parte de esta red de hexágonos y se envuelve, se puede obtener un fullereno, el cual presenta una estructura 0D; si se toma otra parte de la red y se enrolla se pueden obtener nanotubos de carbono, los cuales presentan una estructura 1D; y si se apilan varias capas de grafeno se habla ya del grafito, el cual tiene una estructura 3D [80]. Cabe aclarar, que la nomenclatura 0D, 1D, 2D y 3D, se utiliza para la clasificación de los nanomateriales de acuerdo a su dimensión, lo cual indica la dimensión de un material cuando está fuera de la escala nanométrica. En la Tabla 1, se resume las características de los materiales mencionados anteriormente.

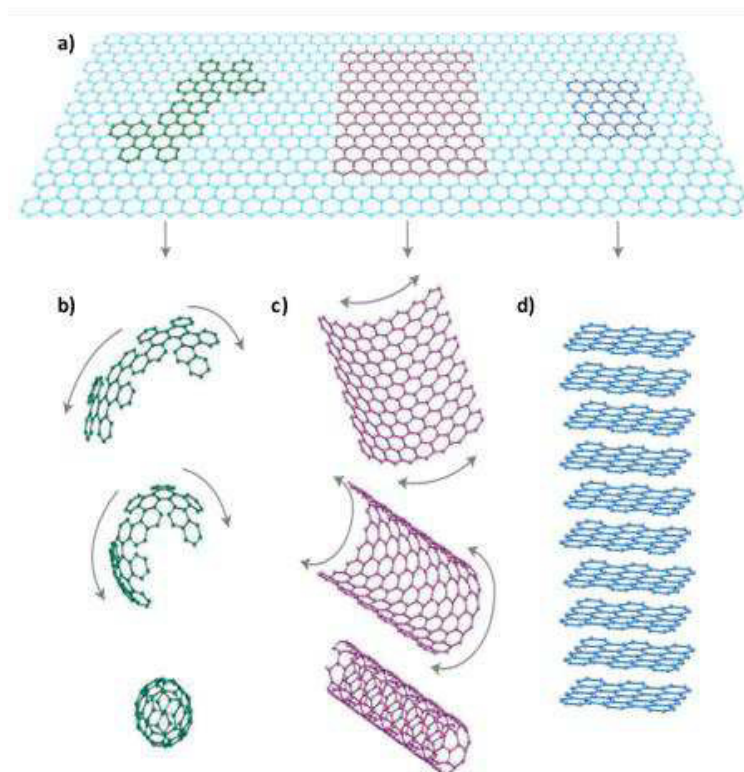


Figura 9. a) Grafeno, con su arreglo de carbono en anillos hexagonales dispuestos en una sola capa. b) el mismo arreglo de anillos hexagonales de carbono, pero doblados para formar un fullereno, formando una estructura 0D c) Un nanotubo de carbono a partir del mismo arreglo de los átomos de carbono, formando una estructura 1D. d) Varias láminas de grafeno apiladas, para formar “n” número de capas para formar una estructura 3D. Imagen tomada de Geim & Novosolov [80].

Tabla 1. Clasificación de los nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones.

Material	Característica
0D	Todas las dimensiones de estos materiales se encuentran dentro de la escala nanométrica. Al hablar de materiales 0D se habla de nanopartículas, puntos cuánticos y fullerenos.
1D	Una de las dimensiones, está fuera de la escala nanométrica. Los materiales que están dentro de esta clasificación son los nanotubos, nanoalambres, etc.
2D	En estos materiales, dos dimensiones están fuera de la escala nanométrica. Se puede mencionar a los nanofilms, nanocapas, etc, como materiales dentro de esta clasificación
3D	En estos materiales ninguna de sus dimensiones se encuentra dentro de la escala nanométrica, estrictamente hablando estos materiales son de bulto y no deberían de estar dentro de la clasificación de nanomateriales. Sin embargo, existen materiales 3D formados a partir de nanopartículas (nanoensambles).

Después del hallazgo grafeno, se comenzó a especular acerca de los elementos que se encuentran en el mismo grupo de carbono, si podrían formar un arreglo bidimensional. De ahí comenzó el estudio por el siliceno y germaneno [81-83]; es decir, si el silicio y el germanio presentarían un arreglo hexagonal tipo panal con un átomo de espesor. Esto, resultó en todo un estudio de una nueva generación de materiales: los bidimensionales. Actualmente se encuentran varios materiales bidimensionales bajo estudio, pero se puede resaltar al: grafeno, siliceno, germaneno, nitruro de boro hexagonal (h-BN) y el nitruro de carbono tipo grafito (g-C₃N₄). Estos materiales presentan una fascinación científica ya que sus propiedades eléctricas, ópticas y de dureza; resultan en un gran potencial para muchas aplicaciones tecnológicas.

1.3.2.1 Grafeno

El grafeno está compuesto por átomos de carbono organizados en forma hexagonal, formando un “panal”. Estos átomos de carbono presentan una hibridación de orbitales³ sp^2 (2s con 2px y 2py), por lo que los enlaces formados entre los átomos de carbono son σ ; los enlaces σ forman ángulos a 120 grados y por ello los átomos de carbono pueden presentar este arreglo hexagonal, adicionalmente este tipo de enlaces son los responsables de las propiedades mecánicas del grafeno. Por otro lado, los orbitales pz pueden formar enlaces π , a los cuales se le atribuyen las propiedades electrónicas del grafeno. Por estas y otras propiedades el grafeno ha sido objeto de estudio en diferentes disciplinas. En la Tabla 2, se enlistan algunas de las propiedades y aplicaciones del grafeno.

Como se mencionó en el apartado anterior, la primera vez que se obtuvo el grafeno fue utilizando un método de exfoliación con una cinta adhesiva. Gracias a ello se pudieron obtener monocapas del grafito sin muchos defectos. Sin embargo, este método no es viable para una mayor caracterización y pruebas experimentales de las diversas aplicaciones, ya que se obtienen muy pocas láminas y el tiempo para generarlas es muy grande. Por lo tanto, se desarrollaron diferentes métodos para la obtención del grafeno, todos los métodos presentan ventajas y desventajas para la producción de grafeno [105,106]. En este texto se clasificarán los métodos de síntesis del grafeno como físicos y químicos, en la Figura 10 se enlistan los métodos de obtención del grafeno de acuerdo a dicha clasificación.

³ Recordando que la configuración electrónica de un átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$.

Tabla 2. Algunas propiedades del grafeno con sus posibles aplicaciones.

Propiedad	Aplicación
Propiedades de conducción. El grafeno presenta altos valores de conducción tanto eléctricas, como térmicas. Las cargas presentan una gran movilidad $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y una velocidad de Fermi 10^6 cm s^{-1} [84,85].	Fabricación de sensores y detectores más sensibles. Puede sustituir la fibra óptica [86-91].
Propiedades mecánicas. Presenta una resistencia mecánica elevada de 1 TPa en el módulo de Young [92]. Adicional a esto, el grafeno es flexible, se puede deformar hasta un 20% [93].	Equipo militar, materiales de construcción, aeronáutica, automóviles, tratamiento de aguas, baterías, etc. [94-99]
Propiedades ópticas. El grafeno puede absorber el 2.3% de la luz que se le incide, lo cual lo hace un material transparente. Pero esto está en función del número de capas que presente el grafeno [100].	Membranas, celdas solares, celulares, pantallas LED [101-104].



Figura 10. Clasificación de los métodos de síntesis del grafeno.

De acuerdo al método de síntesis se puede obtener el grafeno en polvo o en película. El grafeno en película es de una alta calidad y no presenta tantos defectos en la red, pero el costo para obtenerlo es muy elevado. En cambio, el grafeno en polvo se puede obtener en grandes cantidades con equipo estándar de laboratorio y de bajo costo. Sin embargo, el grafeno en polvo presenta muchos defectos en la red, así que este es usado para pruebas donde se necesita en mayor cantidad, sin ser indispensable su calidad. De manera general, el grafeno en polvo se obtiene a partir de la oxidación del grafito mediante el método Hummer; el cual consiste en oxidar el grafito con KMnO_4 en medio ácido, esto es para oxidar cada una de las capas del grafito [107]; posteriormente, se realiza una exfoliación mecánica mediante ultrasonido para separar las capas oxidadas del grafito. El resultado de esta oxidación y exfoliación es el óxido de grafeno (OG). Este material resultante de dichos procesos, presenta propiedades diferentes al grafeno, por mencionar algunas, el OG es aislante, presenta una menor flexibilidad y un módulo de Young menor al grafeno. Para recuperar parte de las aclamadas propiedades del grafeno, el OG es sometido a un proceso de reducción con agentes reductores tales como la hidracina, o calentar el OG a temperaturas alrededor de los $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ en condiciones anóxicas. El material resultante del proceso de reducción se conoce como óxido de grafeno reducido (OGr). El OGr presenta propiedades de conducción eléctrica cercanas a las del grafeno [108]. En la Figura 11, se representa la transformación del grafito hasta obtener el OGr.

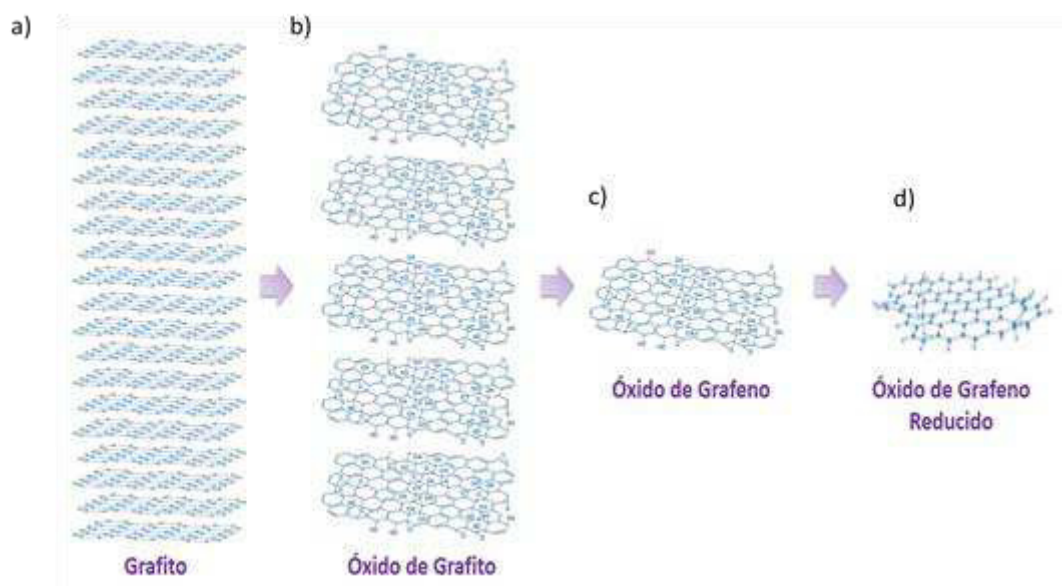


Figura 11. a) Grafito conformado por n número de capas de átomos de carbono con un arreglo hexagonal en forma de panal. b) Óxido de grafito obtenido a partir de una oxidación química. c) óxido de grafeno, obtenido a partir del óxido de grafito mediante una exfoliación por ultrasonido. D) Óxido de grafeno reducido, el cual resulta de un proceso de reducción con diversos agentes reductores.

A pesar que el OG y OGr, resultaron dentro de la búsqueda de la obtención a gran escala del grafeno, se han estudiado sus propiedades para otras aplicaciones tecnológicas como almacenamiento de hidrógeno, catalizador y cuidado del medio ambiente [109-112].

1.3.2.2 Nitruro de carbono tipo grafito ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)

Como se mencionó en el apartado 1.3.2, el descubrimiento del grafeno, desencadenó el estudio de toda una generación de materiales bidimensionales. Uno de los materiales bidimensionales, que ha sido objeto de diversos estudios en diferentes áreas el nitruro de carbono tipo grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$).

En la década de los 90's se proponían los materiales de nitruro de carbono como materiales que pudieran presentar propiedades de dureza. Por lo que se realizaron diversos estudios teóricos los cuales indicaban que existían cinco polimorfos de estos materiales (Ver Figura 12), dentro de los cuales se proponía una estructura con un arreglo similar al del diamante [113], por lo que suponía que podría tener una dureza similar al diamante.

Se generaron diversos estudios para la obtención del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, utilizando técnicas que involucraban procesos de altas presiones como depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés) o depósito físico de vapor (PVD, por sus siglas en inglés). Sin embargo, las muestras obtenidas no presentaban una estructura similar al $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

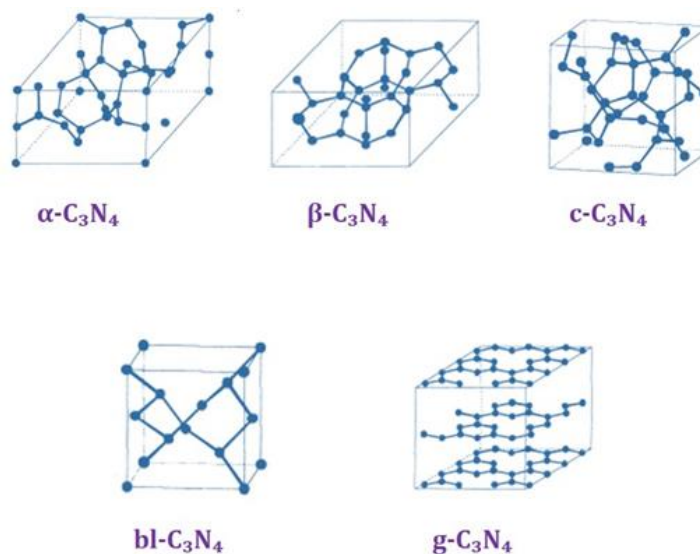


Figura 12. Distintos polimorfos del nitruro de carbono obtenidos mediante cálculos teóricos [113]. Imagen obtenida de Montigaud [114].

Hasta el estudio realizado por Montigaud *et al.* [114], en el cual obtuvieron un material con una estructura similar, pero con la presencia de algunos grupos aminos; ellos obtuvieron este material utilizando como precursor melanina, debido a que presenta una estructura de anillo con los átomos de carbono y nitrógeno proporcionales. Posteriormente Thomas *et al.*, presentaron un análisis para la obtención de material C_3N_4 , utilizando diferentes precursores ricos en nitrógeno como cianamida, diciandiamida y melanina (Ver Figura 13); y que podía ser utilizado como un catalizador libre de metales [115]. Pero, el trabajo que catapultó al $g-C_3N_4$, fue el realizado por Wang *et al.*, en el cual propone la obtención del $g-C_3N_4$ por policondensación de melamina y adicionalmente su uso como semiconductor para la producción de H_2 mediante la descomposición del agua [116]. A partir de este estudio se prestó atención al $g-C_3N_4$ como material bidimensional, resaltando su alta estabilidad y la facilidad para sintetizarlo. Las propiedades del $g-C_3N_4$, han resultado en su uso para diferentes aplicaciones como baterías [117], sensores [118,119], medicina [120] y fotocátalisis. En fotocátalisis ha sido ampliamente usado para la degradación de compuestos orgánicos [121,122], producción de hidrógeno [123], reducción de CO_2 [124] y remoción de NO_x [125]. Sin embargo, una desventaja que presenta el $g-C_3N_4$, es la diferente actividad que presenta por cada batch sintetizado y la molécula orgánica de partida, además de una relativa rápida recombinación de las cargas fotogeneradas. Por lo tanto, se han realizado estudios para aumentar su actividad fotocatalítica como el dopaje de metales nobles [126, 127], no metales [128] y la formación de compositos con otros semiconductores [129,130].



Figura 13. Distintos precursores para la formación de $\text{g-C}_3\text{N}_4$

1.3.3 Compositos para fotocatalisis

Como se ha mencionado en los apartados anteriores, existen diferentes clases de materiales de los que se pueden clasificar como: cerámicos, metales, polímeros (el grafeno y el nitruro de carbono, están dentro de esta clasificación, ya que su composición es a base de carbono y nitrógeno, y presentan cadenas largas repetitivas de estos átomos), semiconductores (TiO_2 y KBiO_3). Cada uno de estos materiales presenta ciertas características que los hacen aptos para ciertas aplicaciones, pero debido al creciente avance en distintas ramas de la ciencia, es necesario materiales que presenten características de diferentes materiales en un solo material, es por ello que, dentro de la clasificación de los materiales se encuentran los compositos o materiales compuestos.

Los compositos son materiales que se forman a partir de la unión de dos o más materiales de distinta naturaleza, obteniendo así materiales con características que no se encontrarían en los materiales individualmente [131].

En fotocatalisis se ha planteado el uso de compositos, es decir materiales obtenidos de un metal acoplado a un semiconductor, con la finalidad de aumentar la

movilidad de cargas y retrasar la recombinación de las mismas [132-136]. Y con el creciente interés de los materiales bidimensionales se ha propuesto la obtención de compositos con semiconductores unidos a grafeno y/o nitruro de carbono para las distintas aplicaciones de fotocátalisis [137-140].

1.3.3.1 Preparación de compositos por microondas

Existen diversas maneras de obtención de compositos para fotocátalisis, la más común es la unión física de ambos materiales, es decir ambos materiales se obtienen por separado y se unen por incorporación mediante un mortero de ágata [141], elevar temperatura del sistema [142], molienda mecánica [143] y ultrasonido o sonoquímica [144]. También existen otros métodos de obtención de compositos que incluyen reacciones químicas, en los cuales se parte de uno de los materiales formados y se agrega el precursor del segundo material y este se forma en la superficie del primer material, en la literatura se encuentran como compositos in situ [145-149]. Una desventaja que podría asumirse de la formación in situ de los compositos es que, al formarse un material, existe un rompimiento y formación de enlaces, lo que puede repercutir en la estructura cristalina del material.

Recientemente se ha presentado el uso de la técnica de microondas para la síntesis de materiales, ya que esta técnica había sido explotada solamente en el área de química orgánica [150,151]. No obstante, poco a poco se fue optando por el uso de

microondas para la síntesis de materiales y de nanopartículas [152-155], por las ventajas que presentaba esta técnica para la síntesis, como el minimizar el tiempo de reacción y ahorro de energía. Estas ventajas son posibles gracias al mecanismo de acción de microondas; ya que estas ondas no son suficientemente energéticas para romper enlaces, su acción recae en hacer vibrar las moléculas o iones (mecanismo de polarización dipolar y conducción iónica), esta vibración generará calor (Ver Figura 14), con lo cual será fácil romper enlaces y así se desencadenarán las reacciones.

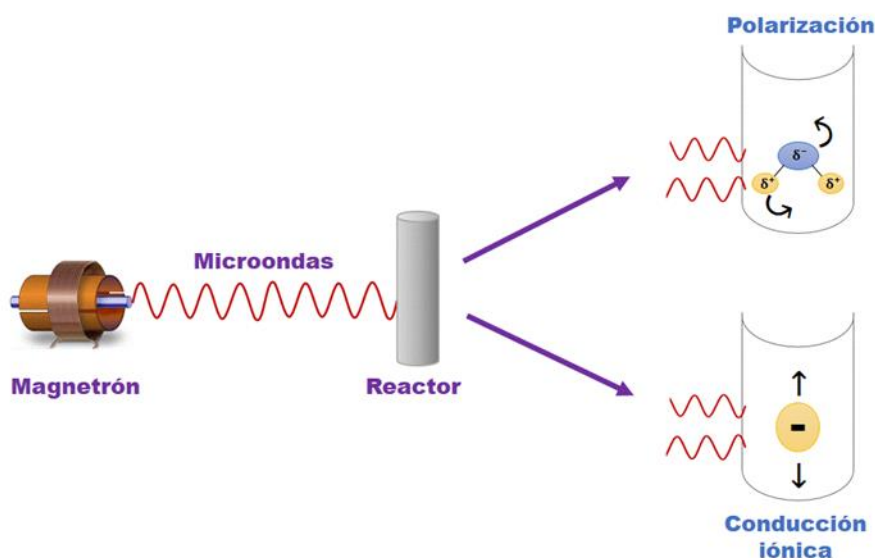


Figura 14. Mecanismos de calentamiento mediante acción de microondas. El cual puede ser por polarización, cuando una molécula presenta cargas parciales y con el cambio de polarización de las microondas, hace que las cargas de las moléculas se muevan intentando seguir el campo eléctrico; o por conducción iónica, cuando hay iones presentes en el sistema, estos se aceleran por acción del campo eléctrico.

Hace un par de años, se comenzó con la exploración del uso de microondas para la obtención de compositos, debido a las ventajas mencionadas en párrafos anteriores. Ya que, se propone que el uso de esta técnica, disminuiría el tiempo de reacción, se pueden usar temperaturas menores a las utilizadas con calentamiento convencional (contrario a las temperaturas ocupadas para la obtención de compositos mediante el

aumento de la temperatura del sistema), no modifica la morfología (como podría suceder con el uso de ultrasonido o sonoquímica), la estructura cristalina no se modificaría tan fácilmente (en contraste con los métodos químicos o *in situ*) [156]. Por lo que, el uso de microondas para la elaboración de compositos, representa una oportunidad para observar el efecto sinérgico en los materiales que conforman el composito para su aplicación en fotocatalisis.

1.4 Antecedentes

Uno de los óxidos de bismuto que ha sido reportado con una buena actividad fotocatalítica es el KBiO_3 , debido a que este compuesto presenta una estructura tipo túnel, lo cual favorece la separación de las cargas y disminuye la recombinación. En el 2011 Ramachandran *et al.* [157] corroboraron la eficiencia del bismutato de potasio al degradar distintos colorantes como el naranja G, rodamina B, índigo carmín, entre otros. A los 120 min., observaron una decoloración de un 80-90% de la mayoría de los colorantes empleados; atribuyendo esta eficiencia a la estructura tipo túnel que presenta el KBiO_3 .

Una de las limitantes de la mayoría de los fotocatalizadores es la recombinación del par hueco-electrón, sin embargo se han presentado estudios en los cuales se dopa con metales preciosos con la finalidad de disminuir la recombinación de las cargas, y dentro de los reportes más recientes se ha planteado la formación de compositos con materiales bidimensionales, con la finalidad de mejorar las propiedades fotocatalíticas al disminuir la recombinación de cargas y activarse con luz visible, además de ser más económico que el uso de metales preciosos, tal como se plantea en el trabajo de Hussin *et al.* [158], donde reportaron el uso de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con ZnO para la degradación de fenol, demostrando que la eficiencia de este composito es tres veces mayor que la actividad del ZnO , además de trabajar bajo luz visible.

Otro estudio donde se prueba la eficiencia de la adición de un óxido al g-C₃N₄ es el de Chen *et al.* [159], en el cual se adiciona TiO₂ con morfología de esferas para la degradación de rodamina B. Decolorando en un lapso de 140 min la rodamina, utilizando luz visible.

También se ha reportado una alta eficiencia del g-C₃N₄ para la oxidación parcial del alcohol bencílico a benzaldehído tal como lo reporta Lima *et al.* [160] donde se realiza una comparación de dicho material con el TiO₂ y al adicionar metales preciosos como oro, itrio, paladio y platino aumenta considerablemente la conversión del alcohol.

El grafeno es uno de los semiconductores del cual se han realizado numerosas investigaciones, debido a todas las aplicaciones donde se puede emplear este material, adicionalmente se ha probado su alta eficiencia en fotocátalisis [161]. Un ejemplo del uso de grafeno para mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ es el de Zhang *et al.* [162], donde obtienen compositos de grafeno y nanopartículas de TiO₂ para la producción de hidrógeno, realizaron diferentes relaciones de peso de grafeno/TiO₂ 1%, 5% y 10%, encontrando que la mejor relación en peso para la producción de hidrógeno es 5%. Adicionalmente se ha estudiado el uso de grafeno para aumentar las propiedades fotocatalíticas en la degradación de colorantes, tal es el caso del estudio de Lu *et al.* [163], donde sintetizaron un oxihaluro de bismuto (BiOI) y formaron compositos con óxido de grafeno reducido (rGO) utilizando diferentes relaciones en masa. La mejor relación de BiOI/rGO fue 98%/2%, incrementando la actividad

fotocatalítica del BiOI dos veces más que el BiOI solo, alcanzando un 85% de degradación de la rodamina B. También se ha explorado el uso del grafeno en compositos para la obtención de productos de valor agregado [164], si bien no se observó un aumento considerable en la transformación de los alcoholes, se incrementó la selectividad de la transformación de los alcoholes aromáticos, siendo este un factor importante al momento de evaluar la transformación de alcoholes a aldehídos.

Haciendo un análisis de los reportes encontrados en la literatura sobre el tema de fotocátalisis en sus diversas aplicaciones, se encuentra en común denominador materiales, que presentan una buena separación de cargos (materiales con estructura tipo túnel) y los denominados materiales bidimensionales que ayudan a la transferencia de cargas para realizar el proceso de fotocátalisis de una forma más eficiente.

1.5 Hipótesis

La obtención de compositos de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{KBiO}_3$ y OGR/KBiO_3 mediante microondas aumentará las interfaces de los materiales bidimensionales con el KBiO_3 , repercutiendo en la actividad fotocatalítica de los compositos para su aplicación en la oxidación de compuestos orgánicos en agua, producción de hidrógeno y la obtención de productos de valor agregado.

1.6 Objetivo general

Obtener los compositos de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{KBiO}_3$ y OGR/KBiO_3 por microondas; caracterizar y evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso, producción de hidrógeno y la obtención de productos de valor agregado.

1.6.1 Objetivos específicos

1. Desarrollar un material funcional con los compositos de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{KBiO}_3$, OGR/KBiO_3 en polvo para procesos fotoinducidos.
2. Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales y compositos en la degradación de contaminantes orgánicos, producción de hidrógeno y productos de valor agregado.
3. Proponer un mecanismo para el seguimiento de los procesos fotoinducidos.

CAPÍTULO 2

2. Parte Experimental

La metodología que se siguió en este trabajo, se divide en tres partes, las cuales se describen a continuación y se estarán abordando ampliamente en los siguientes apartados. La primera parte de la metodología se enfoca en la obtención de los materiales de partida (KBiO_3 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y OGR) y los composites ($\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ y KBiO_3/OGR). La segunda parte se describe la caracterización de los materiales obtenidos. En la tercera parte se detalla la aplicación de los materiales en los procesos fotocatalíticos.

2.1 Síntesis de los materiales

2.1.1 Síntesis del nitruro de carbono tipo grafito ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)

El $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se obtuvo mediante la policondensación de la melanina. El procedimiento consiste en colocar 3g de melanina ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, Sigma-Aldrich 99%) en un crisol, con una cubierta para evitar la sublimación; y este precursor se somete a un tratamiento térmico a 550 °C por 4h. Posteriormente, el polvo se recuperó y homogenizó para su posterior caracterización.

2.1.1.1 Exfoliación del $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Con la finalidad de mejorar las propiedades fotocatalíticas del material $g\text{-C}_3\text{N}_4$, se realizó una exfoliación química asistida en microondas. Como el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ se obtiene de la policondensación de melanina, pueden quedar restos de material orgánico sin terminar de condensarse en la superficie, por lo que optó por realizar una exfoliación química; para modificar la superficie del material, sin alterar su composición química.

La exfoliación se realizó colocando 1 g del material $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con 50 mL del solvente seleccionado y se colocó en un reactor de teflón, el cual tenía una malla de cobre para permitir el paso de las microondas. El equipo de microondas utilizado fue un Mars 6, las condiciones utilizadas para cada solvente se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones del microondas para cada solvente utilizado en la exfoliación del $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Solución	Potencia (Watts)	Tiempo (minutos)
NaOH	100	10
HNO₃	100	10
DMF	70	20

2.1.2 Síntesis del bismutato de potasio (KBiO_3)

Se tomó como base el procedimiento descrito en Handbook of preparative inorganic chemistry [165]. En dicho procedimiento se utiliza como precursor el óxido de bismuto (Bi_2O_3) y una solución de hidróxido de potasio (KOH), la solución se lleva a punto de ebullición para adicionar unas gotas de bromo (Br_2) líquido, este método de

síntesis se demonima Brauer. En este trabajo, se utilizó como precursor el bismutato de sodio (NaBiO_3 , Sigma-Aldrich) e hidróxido de potasio (KOH , J.T. Baker) para realizar una sustitución del catión, por eso denominaremos este método como Brauer modificado. El procedimiento que se llevó a cabo fue el siguiente: a 100 mL de una solución 50 % p/v de KOH , se agregó 1 g de NaBiO_3 . La dispersión se llevó a 120 °C por 4h bajo agitación continua. Posteriormente, se realizaron lavados con agua hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 7$ y se secó el material en una estufa a 120 °C. Se recuperó el polvo para su caracterización.

2.1.2.1 Síntesis de KBiO_3 por métodos alternos

Adicionalmente, el KBiO_3 se obtuvo por otros métodos de síntesis, para observar cambios en las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del material. Los métodos de síntesis seleccionados fueron sonoquímica e hidrotermal

Para la obtención del KBiO_3 por sonoquímica se procedió de la siguiente manera: En un frasco de capacidad de 150 mL, se colocaron 100 mL de una solución de KOH 50 %p/v y 1 g de NaBiO_3 , esta dispersión fue sonicada por 60 minutos con un período de pulse on de 20 minutos, pulse off 15 minutos y una amplitud del 100%. Todos los procesos de sonicación se realizaron en un procesador ultrasónico SONICS modelo VCX130 (130W, 20 kHz) con una sonda de titanio de 6 mm de diámetro. Completados los 60 minutos de sonicación, se calentó la dispersión a una temperatura

de 120 °C por 2 h con agitación continua. Posteriormente se realizaron lavados con agua, hasta alcanzar un pH ≈ 7 y se secó el material a 120°C.

En el caso de la síntesis por hidrotermal, se pesaron 0.5 g de NaBiO_3 y se añadieron a un recipiente de teflón, que contenía 50 mL de una solución de KOH al 50 %p/v. Se colocó el recipiente de teflón dentro de un reactor de acero inoxidable, el cual fue sellado con tornillos y la ayuda de una llave Allen. Una vez sellado el reactor se colocó en la estufa a 120 °C por 8 h. Al término del periodo de tiempo establecido, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente para después recuperar el material. Para recuperar el material, se le realizaron lavados con agua destilada, hasta alcanzar un pH ≈ 7 y posteriormente fue secado a 120 °C.

2.1.3 Obtención de Óxido Grafeno Reducido (OGR)

Como se mencionó en el apartado 1.4.2.1, las propiedades del óxido de grafeno (OG), son muy diferentes a las propiedades del grafeno, debido al proceso de obtención del OG. Para recuperar algunas de las propiedades del grafeno, en específico las propiedades de conducción, el OG se somete a un proceso de reducción. Este proceso de reducción consiste en hacer reaccionar la superficie del OG con hidracina o someterlo a altas temperaturas en ausencia de oxígeno.

En el presente trabajo, se propone el uso de N,N-dimetilformamida (DMF), asistido con la técnica de microondas para reducir el OG comercial. El OG se adquirió

de Investigación y Desarrollo de Nanomateriales S.A de C.V. El procedimiento para la reducción con DMF y microondas consiste en tomar medio gramo de la pasta comercial del OG y dispersarla en 10 mL de agua desionizada, usando la sonda de ultrasonido por 30 minutos. Posterior a la dispersión se le añadieron 40 mL de DMF y nuevamente se puso en la sonda de ultrasonido por 5 min, la dispersión se vació a un reactor de teflón para microondas; las condiciones utilizadas en el microondas fueron 300 W, con una temperatura de 150°C durante 50 min con agitación continua. Posterior al tratamiento de microondas se realizó un lavado con agua desionizada, para remover el remanente de DMF. Luego, la muestra se secó a 120 °C y se recuperó el polvo para su caracterización.

2.1.3.1 Óxido de grafeno obtenido en laboratorio (OGL)

Con la finalidad de comparar las propiedades fotocatalíticas del OGR y el OG, se preparó OG en el laboratorio y así observar las posibles diferencias entre estos materiales. Para la elaboración del OGL, se siguió el procedimiento de acuerdo a lo descrito por Castro-Beltrán *et al.* [166]. En el cuál se parte de grafito comercial (Sigma-Aldrich) y se sigue el método de Hummers modificado [167]. Rápidamente, el método consiste en disolver el grafito en ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 10 %, a esta disolución se le agregó permanganato de potasio (KMnO_4). La solución se comenzó a calentar a 84 °C para añadir agua destilada. La temperatura se mantiene por 15 min bajo agitación constante. Al terminar los 15 min, se adicionó peróxido de hidrógeno (H_2O_2), la dispersión se dejó reposar por 40 min, para posteriormente lavar y centrifugar el

material. El precipitado obtenido, se trató con H_2SO_4 concentrado y KMnO_4 , la suspensión se dejó bajo agitación por 2 h. Nuevamente se agregó H_2O_2 y se realizó un lavado con una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 10%. Al precipitado obtenido se le añadió 200 mL agua destilada para alcanzar una dispersión con la ayuda de un baño de ultrasonido. La dispersión final tiene una concentración de OG de aproximadamente 3 mg/mL.

2.1.4 Obtención de los compositos

Para la obtención de los compositos $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{KBiO}_3$ y OGR/KBiO_3 se utilizó la técnica de microondas. Los compositos se prepararon con diferentes relaciones de porcentaje de peso (%w) de KBiO_3 , dichos porcentajes se concentran en la Tabla 4 y 5. Establecida la relación de los materiales, se colocaron las cantidades adecuadas en un mortero de ágata para proceder a realizar una homogenización física, se pasarán a un reactor de teflón para microondas, el cual contenía 40 mL de agua destilada. Todos los compositos se obtuvieron bajo las condiciones de 100 W a 70 °C por 30 min en una microondas Mars 6. Terminado el tratamiento por microondas, se secó el composito a 120 °C por 2 h y se procedió con su caracterización.

Tabla 5. Porcentajes de cada material y nomenclatura para los compositos con KBiO_3 y g- C_3N_4 .

% (peso) material KBiO_3	% (peso) material g- C_3N_4	Nomenclatura del composito
5	95	5KBO/95CN
10	90	10KBO/90CN
20	80	20KBO/80CN
30	70	30KBO/70CN
40	60	40KBO/60CN
50	50	50KBO/50CN
60	40	60KBO/40CN
70	30	70KBO/30CN
80	20	80KBO/20CN
90	10	90KBO/10CN
95	5	95KBO/5CN

Tabla 4. Porcentajes de cada material y nomenclatura para los compositos con KBiO_3 y OGR u OGL

% (peso) material KBiO_3	% (peso) material OGR/OGL	Nomenclatura del composito
99	1	99KBO/1OGR
97	3	97KBO/3OGR
95	5	95KBO/5OGR
90	10	90KBO/10OGR
85	15	85KBO/15OGR
99	1	99KBO/1OGL
97	3	97KBO/3OGL
95	5	95KBO/5OGL
80	10	90KBO/10OGL
85	15	85KBO/15OGL

2.2 Caracterización de los materiales

2.2.1 Caracterización estructural: Difracción de rayos-X (DRX) en polvos.

La caracterización estructural de KBiO_3 , g- C_3N_4 y OGR y los respectivos compositos se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X. Para ello se utilizó un difractómetro BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS D8 con radiación $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda_{\text{RX}} = 1.5418 \text{ \AA}$), equipado con un detector Vantec de alta velocidad y filtros de níquel. El análisis se realizó utilizando un porta-muestras de acrílico y las mediciones serán realizadas en un intervalo de 2θ de 10 a 70° , con un tamaño de paso de 0.05° y una velocidad de barrido de 0.5 segundos por cada paso.

2.2.2 Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La caracterización morfológica, así como la composición química de los polvos obtenidos, se realizó mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB). Para esta caracterización se empleó un Microscopio de emisión de campo JEOL, modelo JSM-6490LV. Los polvos de los materiales y composites se colocaron en un porta-muestras que contenía cinta de cobre y posteriormente se recubrieron con una aleación de oro-paladio (Au-Pd), para reducir su carga superficial durante el análisis.

2.2.3 Análisis de área superficial: Técnica Brunauer-Emmett-Teller (BET)

El análisis de área superficial se realizó mediante la técnica Brunauer-Emmett-Teller, que se basa en la fisisorción de N_2 en la superficie del material. Para esta caracterización se utilizó un equipo JAPAN BELSORP mini II. Para el análisis de las muestras, éstas fueron sometidas previamente a una desgasificación durante 1 h a 300 °C. Finalmente las muestras fueron introducidas en celdas de cuarzo de 9 mm para su análisis.

2.2.4 Caracterización de las propiedades ópticas de los materiales: Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) y Fotoluminiscencia (PL)

Para medir las propiedades ópticas de los materiales sintetizados, es necesario obtener el espectro de absorción electromagnético, mediante el cual es posible calcular el E_g . Para la determinación del espectro de absorción de cada material se utilizó un Espectrofotómetro Agilent Technologies Cary 5000 Series UV-Vis-NIR equipado con

esfera de integración. Las mediciones se llevaron a cabo en el intervalo de la longitud de onda (λ) de 200 a 800 nm en la modalidad de absorbancia (A). Una vez obtenidos los espectros de absorbancia de los materiales, se realizó un gráfico de Tauc en donde se representan $[\alpha h\nu]^{1/r}$ en el eje de las ordenadas y $h\nu$ en el eje de las abscisas [168]. Donde α es el cociente de absorción (Absorbancia/Longitud de trayectoria del rayo de luz), $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes y el exponente $1/r$, donde r presenta diferentes valores para las distintas transiciones electrónicas.

$r = 1/2$ para transiciones directas permitidas

$r = 3/2$ para transiciones directas prohibidas

$r = 2$ para transiciones indirectas permitidas

$r = 3$ para transiciones indirectas prohibidas

Para una caracterización detallada de las posibles transiciones de los electrones, que ocurren en los materiales, las muestras de los materiales fueron analizados por espectroscopía de fotoluminiscencia. Para este análisis, se utilizó el equipo Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer de Agilent Technologies. Las muestras fueron excitadas a una longitud de onda de 315, 254 nm con aperturas de 5 mm.

2.2.6 Análisis composicional: Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Para abundar en la composición química, mediante los enlaces que presentan los materiales g-C₃N₄, OG, OGR y OGL, se estudiaron por espectroscopía de infrarrojo

con transformada de Fourier (FT-IR), mediante un equipo PerkinElmer FT-IR, Massachusetts, USA.

2.3 Pruebas fotocatalíticas

Las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados, en polvos se evaluaron en tres procesos fotoinducidos: la degradación de contaminantes orgánicos, producción de hidrógeno y síntesis de compuestos de valor agregado que se describen a continuación.

2.3.1 Degradación de contaminantes emergentes:

Para llevar a cabo esta evaluación se utilizó como modelo de molécula contaminante emergente la ciprofloxacina. Como fuente de luz se usó una lámpara heterocromática 6000 K (32 000 lux) con 35 W de potencia. Se utilizó reactor tipo batch de borosilicato, equipado con una chaqueta de enfriamiento y una tapa con una cavidad para introducir la lámpara y lograr una mejor radiación durante las pruebas.

La molécula que se utilizó como contaminante de compuestos orgánicos, fue la ciprofloxacina, un antibiótico de alto espectro que se utiliza para el tratamiento de infecciones en el estómago y garganta. Y como se mencionó en la introducción, es un fármaco que se ha encontrado en altas concentraciones en distintos cuerpos de agua. En este trabajo, se utilizó una solución de Ciprofloxacina de 10 mg/L, siendo esta concentración la máxima absorbancia que da en la medición por el Espectrofotómetro de UV-Vis.

En cuanto a el procedimiento para la degradación de este contaminante se describe a continuación: en el reactor se colocaron 200 mL solución de ciprofloxacina de 10 mg/L y 0.5 g del fotocatalizador (4:1, solución: catalizador), el cual fue previamente dispersado en la solución con la ayuda de un baño de ultrasonido por 5 min. El reactor se situó en una placa de calentamiento que cuenta con agitación magnética tal como se aprecia en la Figura 15. Se encendió agitación, para comenzar con la prueba fotocatalítica; la dispersión se dejó en obscuridad durante 1 h para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción. Transcurrido este tiempo, se encendió la lámpara y se procedió a tomar una alícuota cada 30 min hasta completar 4 h de reacción.

Finalizada la toma de alícuotas, éstas se centrifugaron y se descartó el polvo. El sobrenadante fue analizado con un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35, Perkin Elmer a la longitud de onda de máxima absorberancia de la ciprofloxacina (272 nm).



Figura 15. Reactor de fotocátalisis para degradación de moléculas orgánicas

2.3.2 Producción de hidrógeno

Las pruebas de producción de hidrógeno, se realizaron en un reactor tipo batch con tres puertos (Ver Figura 16) los cuales están conectados a: un manómetro que mide la presión interna del reactor, una fuente de nitrógeno para purgar el sistema y por último a una trampa de agua que capta la humedad del sistema. La tapa del reactor tiene una abertura donde se encuentra un tubo de cuarzo, el cual sirve para colocar una lámpara de mercurio tipo pluma (254 nm de radiación y $440 \mu\text{W cm}^{-2}$ de potencia). En el reactor se colocaron 200 mL de agua desionizada y 0.5 g del material (4:1 solución: catalizador), que se mantuvieron bajo agitación continua. El sistema fue purgado con nitrógeno para asegurar las condiciones anóxicas. La producción de hidrógeno se siguió por un periodo de 3 h, tomando muestra cada 30 min., mediante un cromatógrafo de gases (Shimadzu GC-2014) equipado con un detector de conductividad térmica.

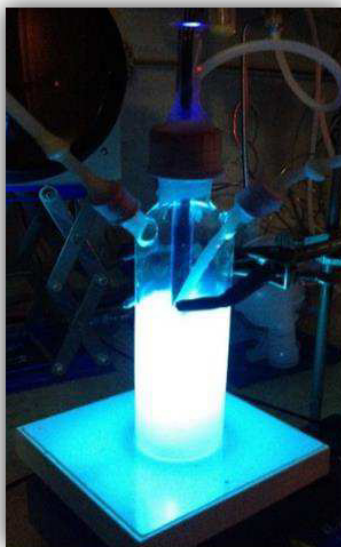


Figura 16. Reactor fotocatalítico para la producción de hidrógeno.

2.3.3 Síntesis de compuestos de valor agregado:

Cabe mencionar que estas pruebas fueron realizadas en el laboratorio Schiavello-Grillone - Gruppo di fotocatalisi, dentro del departamento Ingegneria dell'Energia, dell'Informazione e Modelli matematici, de la Universidad de Palermo.

Para llevar a cabo esta evaluación se utilizó una solución de alcohol anisilo para la obtención de anisaldehído. Como fuente de radiación, se emplearon 6 lámparas de neón (Ne), las cuales irradiarán de forma concéntrica al reactor. El reactor utilizado es un tipo batch de capacidad de 200 mL equipado con chaqueta de enfriamiento (Ver Figura 17).

Se preparó una solución 0.5 mM de alcohol anisilo (Sigma-Aldrich) y se tomaron 150 mL, esta cantidad se vació al reactor con 0.5g del fotocatalizador (3:1, solución: catalizador) y se dispersó con la ayuda de ultrasonido. Posteriormente la dispersión se puso bajo agitación continua durante 30 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Transcurrido el lapso de oscuridad, se encendieron las lámparas y se tomó una alícuota cada 30 min por 4 h. Las muestras fueron filtradas y analizadas por un equipo HPLC Beckman coulter, equipado con una columna Luna 5 μ .Phenyl-Hexyl. El eluente consistió en 17.5 % de acetonitrilo, 17.5 % metanol, 65 % de una solución 40 mM de fosfato de potasio monobásico (KH₂PO₄).



Figura 17. Reactor fotocatalítico para la síntesis de compuestos de valor agregado.

CAPÍTULO 3

3. Resultados

En este capítulo se plasman todos los resultados obtenidos en este estudio. Como se ha mencionado en la parte de introducción y metodología, se trabajó con dos sistemas de compositos: $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ y KBiO_3/OGR . La finalidad de estudiar estos sistemas es observar la influencia de los materiales bidimensionales en el material KBiO_3 . Así también, se realizó el estudio del KBiO_3 por distintos métodos de síntesis y la exfoliación del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con distintos solventes para modificar sus propiedades, las cuales también se detallan en los resultados obtenidos. Dicho esto, el capítulo de resultados será dividido en Parte A y Parte B. En la parte A, se abordará los resultados de los materiales y compositos de los materiales KBiO_3 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$, así como sus variaciones. En la parte B, se discutirán los resultados del sistema de KBiO_3 con grafeno.

Parte A

3.1 Caracterización de KBiO_3 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y sus compositos.

Como se mencionó en la sección 2.1, los materiales KBiO_3 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ fueron sintetizados por separado y posteriormente se realizó la unión de ambos materiales mediante la técnica de microondas.

En particular el material KBiO_3 que fue obtenido por Brauer modificado, presenta una coloración rojiza y el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ obtenido por la policondensación de la melamina, se observó con una coloración amarilla. Cuando se forman los compositos con las diferentes relaciones en peso de los materiales, estos presentan diferentes tonalidades de color café (Ver Figura 18).



Figura 18. Tonalidades obtenidas en los polvos: a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$, b) 20% KBiO_3 -80% C_3N_4 , c) 20% KBiO_3 -80% C_3N_4 , d) 20% KBiO_3 -80% C_3N_4 y e) KBiO_3 .

3.1.1 Caracterización por difracción de rayos x

En la Figura 19a se presenta el difractograma del KBiO_3 , donde se puede observar que los picos coinciden con el patrón JCPDS 00-047-0879, indicando que el KBiO_3 cristaliza en una estructura cúbica sin la presencia de otra fase o impurezas.

El difractograma del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se muestra en la Figura 19b, el cual presenta dos picos en 13.1° y 27.6° los cuales se pueden indexar a los planos (100) y (002), respectivamente. Estos picos son característicos del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, donde el plano (100) corresponde a la estructura tipo grafito del material y el plano (002) se atribuye a las capas interplanares presentes en el material [169].

La Figura 19, muestra los difractogramas de los compositos de $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, para fines prácticos solo se muestran las relaciones de 20% $\text{KBiO}_3/80\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 50% $\text{KBiO}_3/50\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y 80% $\text{KBiO}_3/20\%$ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, pero todas las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X (Ver Anexo 1). Se puede observar en los difractogramas todos los picos correspondientes a la fase cúbica del KBiO_3 y el pico correspondiente al plano (002) del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, el cual presenta menor intensidad en los compositos donde el porcentaje KBiO_3 es mayor que el de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, debido a la alta cristalinidad que presenta el bismutato de potasio en comparación del nitruro de carbono.

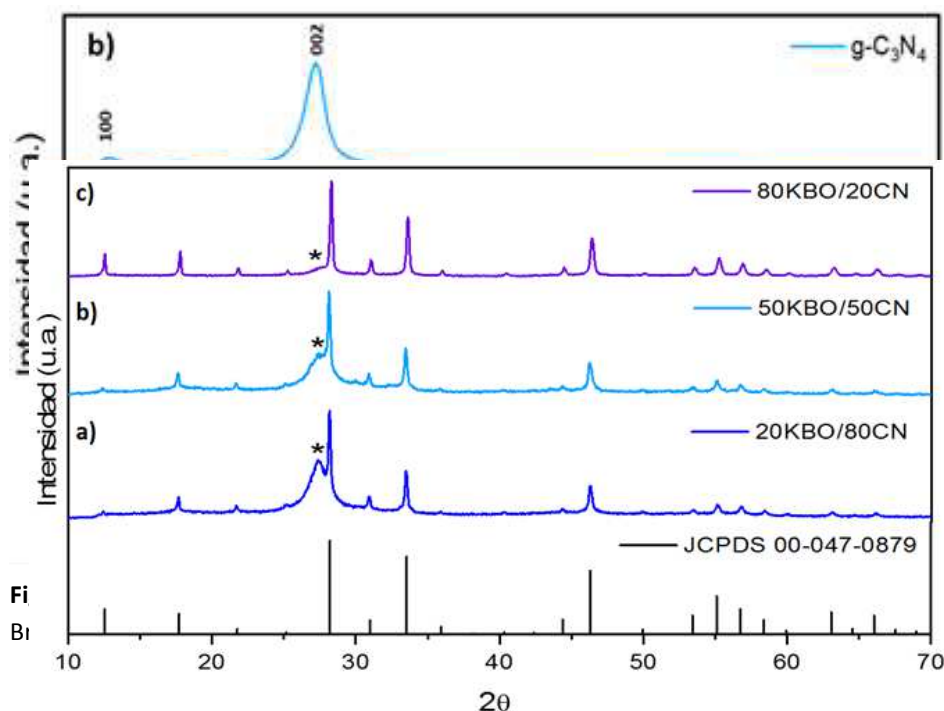


Figura 20. Patrón de difracción de rayos x de: a) 20%KBiO₃/80%g-C₃N₄, b) 50%KBiO₃/50%g-C₃N₄ y c) 80%KBiO₃/20%g-C₃N₄. * Plano (002) de g-C₃N₄

3.1.2 Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

Como se ha mencionado en secciones anteriores, la obtención del g-C₃N₄, se llevó a cabo mediante la policondensación de la melamina. Se seleccionó la melamina como precursor, ya que presenta una estructura hexagonal, por lo que será más fácil la obtención de la estructura tipo panel, muy característica del g-C₃N₄. Adicional a esto, la melamina es el precursor más económico y no presenta toxicidad en comparación con la cianamida y diciandiamida.

En la Figura 21 se realiza una representación, del posible mecanismo de la policondensación de la melamina. En este mecanismo se asume que los grupos aminos salen del anillo heterocíclico por acción de la temperatura, quedando la estructura de una triazina; posteriormente tres estructuras de triazina se unen para formar la heptazina, o encontrada en la literatura como tri-s-triazina. Las heptazinas se unen para completar la estructura del C_3N_4 . Cabe aclarar que la estructura que se presenta del g- C_3N_4 , es una estructura idealizada, ya que la policondensación puede generar ciertos defectos en la red y adicional a ello son varias capas apiladas de dicha estructura, donde pueden existir varios enlaces orgánicos.

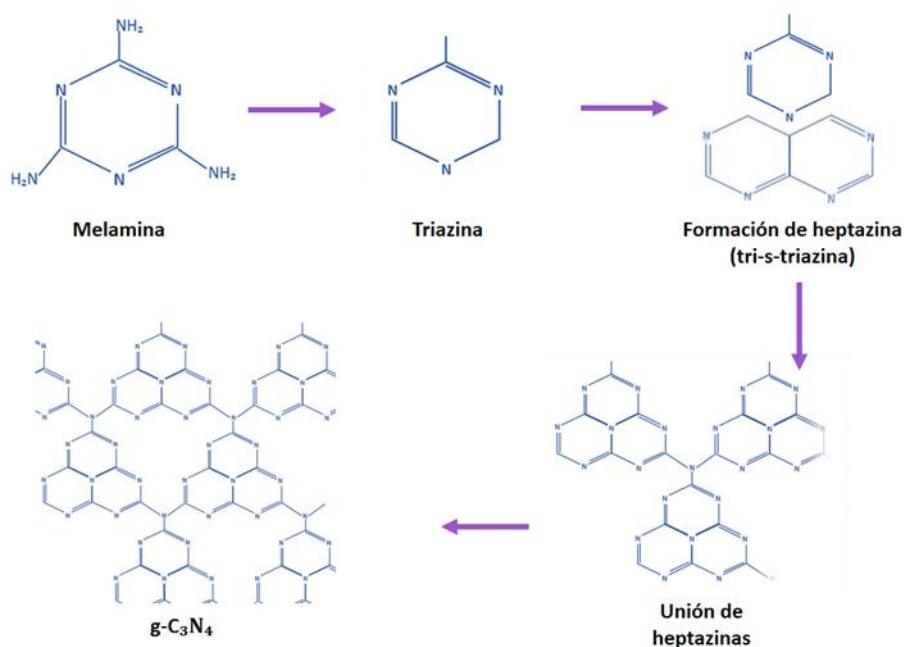


Figura 21. Mecanismo de la formación del g- C_3N_4 mediante la policondensación de la melamina.

Como se mencionó en el apartado 3.1.1, el nitruro de carbono solo presenta dos reflexiones de planos cristalográficos, esto es porque el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, no es un material cristalino *per se*, sino un polímero con estructura cristalina. Por ello, es necesario otra caracterización del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, adicional al DRX. En este trabajo se empleó la técnica de FT-IR para una mejor caracterización del $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Si bien es evidente que existe una transformación del precursor, puesto que la melamina es un polvo blanco y al final del tratamiento térmico se obtiene un compuesto amarillo, estos polvos fueron analizados por FT-IR. Los espectros correspondientes a los polvos se muestran en la Figura 22.

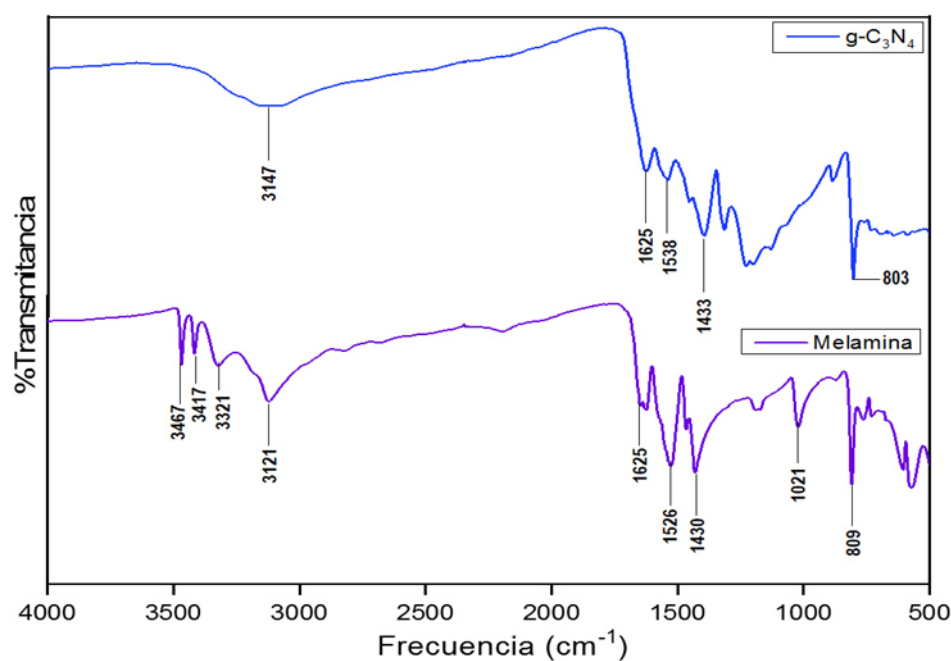


Figura 22. Espectros IR de melamina (precursor) y de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, obtenido a 550°C.

En el espectro de la melamina, se puede apreciar la banda a 3467 cm^{-1} , característica de los grupos amino presentes en la melamina. Seguido a esta banda, se observan las bandas 3417 , 3321 y 3121 cm^{-1} , que se atribuyen principalmente a vibraciones de estiramiento de los grupos -NH_2 y -NH ; otra banda representativa de los grupos amino es la que se observa a 1625 cm^{-1} , esta banda indica el enlace con un átomo de carbono y el grupo amino. Las bandas que se encuentran de 1500 a 1000 cm^{-1} , corresponden a vibraciones de C-N y C=N del anillo de melamina, en especial la banda que se encuentra en 809 cm^{-1} corresponde a un anillo heterocíclico.

En el caso del espectro del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, se puede observar, que las primeras bandas que se atribuyen a los grupos amino, han desaparecido. En su lugar aparece una banda a 3147 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de estiramiento débiles que se asocian a -NH ; así mismo la banda a 1625 cm^{-1} , que se observa también en la melamina, es representativa de los grupos -NH_2 . A diferencia de la melamina, en el espectro de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, se observan más bandas en la región de 1500 a 1000 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de tipo C-N y C=N , las cuales nos indican una mayor proporción de enlaces carbono-nitrógeno, y particularmente la banda en 803 cm^{-1} es característica de las unidades de triazina lo cual concuerda con trabajos reportados en la literatura [170,171]. Con estos resultados, podemos concluir que se llevó a cabo la formación del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ partiendo de la melamina y solo quedan algunas trazas de grupos amino, que se pueden atribuir a la incompleta policondensación de la melamina o que pueden estar dentro de las capas del $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Adicional a esto, es posible una caracterización del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, mediante espectroscopía de IR.

En la Figura 20 del apartado 3.1.1 y en el Anexo 1, se muestran los difractogramas correspondientes a los compositos de KBiO_3 . Como se puede observar a partir de la relación 80% de KBiO_3 y 20% de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, se dificulta determinar la presencia del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por presentar menos cristalinidad que el KBiO_3 . Para corroborar la presencia del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en los compositos, donde el KBiO_3 se encuentra en mayor proporción, los polvos fueron analizados por espectroscopía de IR. En la Figura 23 se muestran los espectros obtenidos mediante este análisis. En los espectros no se observan definidas las bandas en la región de $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los enlaces C-N. Sin embargo, se puede observar la banda de 803 cm^{-1} , característica de las unidades de triazina, concluyendo así que, el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ está presente en las muestras donde tiene menor proporción que el KBiO_3 .

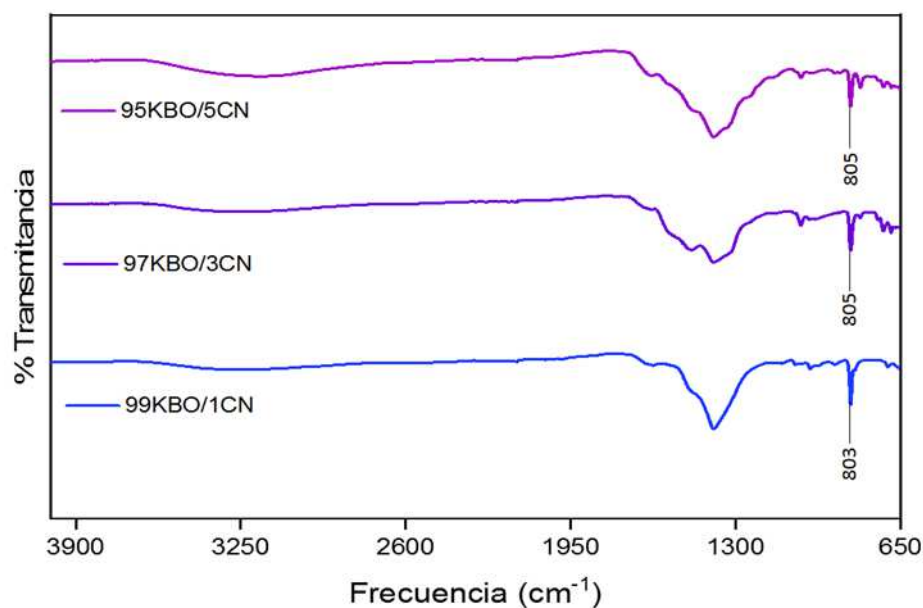


Figura 23. Espectros de IR de compositos con porcentajes bajos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. De abajo hacia arriba: Composito con 99% KBiO_3 -1% $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 97% KBiO_3 -3% $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y 95% KBiO_3 -5% $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

3.1.3 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los análisis de MEB revelan que el KBiO_3 , obtenido por el método de Brauer modificado presenta una morfología semi-cubica con un tamaño de alrededor de 400 a 700 nm (Fig 24a). La Figura 24b muestra la micrografía obtenida del $g\text{-C}_3\text{N}_4$, el cual presenta una morfología de láminas apiladas y en algunas partes se observan partículas irregulares.

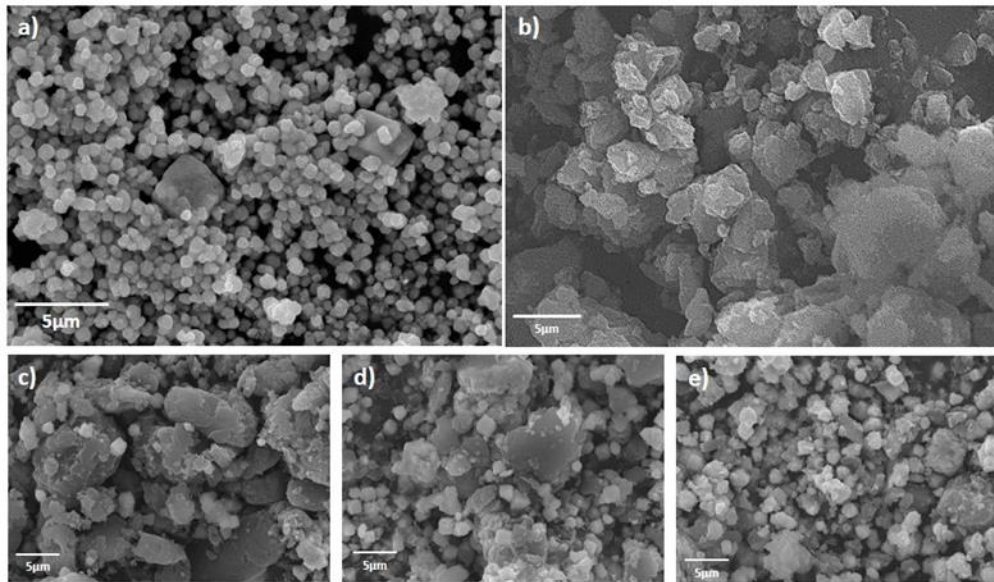


Figura 24. Análisis por microscopio electrónico de barrido (MEB) de las muestras: a) KBiO_3 , b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ c) 20% KBiO_3 /80% $\text{g-C}_3\text{N}_4$, d) 50% KBiO_3 /50% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y e) 80% KBiO_3 /20% $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

En la Figura 24 c-e, se encuentran las micrografías de las muestras más representativa (En el Anexo 2, se presentan las micrografías de los demás compositos). En las micrografías de los compositos, se puede apreciar la presencia de ambos materiales. En particular cuando el KBiO_3 está en menor proporción (por ejemplo, el composito relación 20% KBiO_3 /80% $\text{g-C}_3\text{N}_4$), se puede apreciar que el KBiO_3 se deposita en la superficie del $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Cuando el bismutato se encuentra en mayor proporción (composito con relación 80% KBiO_3 /20% $\text{g-C}_3\text{N}_4$), se dificulta observar que las partículas del KBiO_3 están depositadas sobre el $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Sin embargo, existen zonas aisladas de la muestra donde sí es posible apreciar que las partículas de KBiO_3 se depositan en el $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Con el objetivo de verificar que en todas las muestras de los composites están presentes ambos materiales, se realizó un EDS-mapping. Los resultados de este análisis, del cual solo se muestran los resultados de las muestras más representativas (las muestras restantes, se pueden ver en Anexo 3), se encuentran en la Figura 25; de este análisis se puede verificar que ambos materiales están presentes en los composites obtenidos y que existe una dispersión homogénea tanto del KBiO_3 como del $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

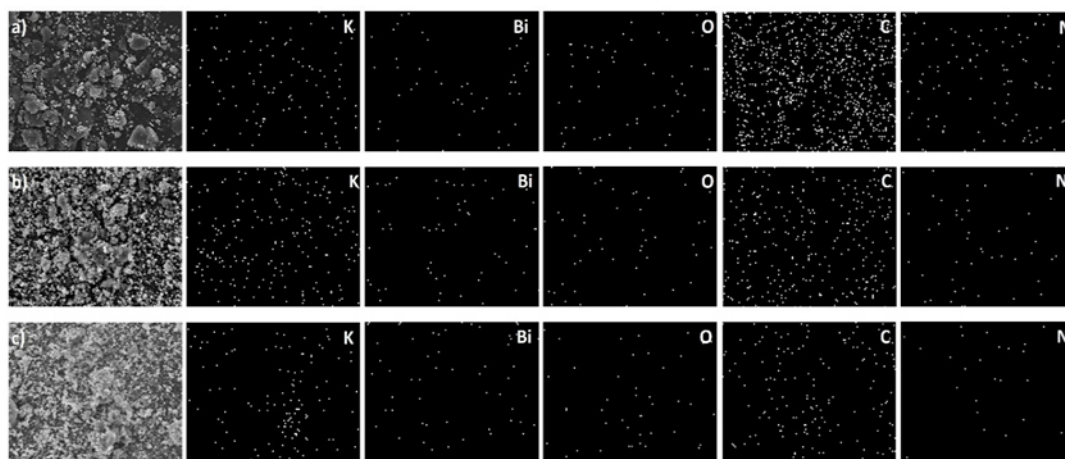


Figura 25. EDS-mapping de los elementos que conforman el composite. a) 20% KBiO_3 /80% $\text{g-C}_3\text{N}_4$, b) 50% KBiO_3 /50% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y c) 80% KBiO_3 /20% $\text{g-C}_3\text{N}_4$

3.1.4 Determinación del área superficial

El área superficial de todas las muestras se presenta en la Tabla 6. La muestra de KBiO_3 presenta el valor de área superficial más bajo, este valor concuerda con lo reportado en literatura [157] y con otros materiales de base bismuto, los cuales tienen valores de área superficial bajos, pero presentan buena actividad fotocatalítica debido

a la configuración electrónica que presenta el bismuto. Por otro lado, el material g-C₃N₄ presenta un área de 10 m²g⁻¹, la cual no es un área superficial considerable comparado con otros semiconductores, pero es un valor que también ha sido reportado previamente en la literatura [172]. Cuando ambos materiales se encuentran formando los compositos, se aprecia un ligero incremento en el valor de área, una especie de suma de los valores de área superficial de los materiales, siendo la muestra con mayor valor de área superficial, la del composito 40%KBiO₃/60% g-C₃N₄, con un valor de 18.2 m²g⁻¹. Sin embargo, este valor no representa una diferencia significativa con los valores obtenidos de los otros compositos, ya que sus valores difieren en 1 o 2 unidades.

Tabla 6. Valores de área superficial para los materiales y compositos.

Material	Área superficial m ² g ⁻¹
g-C ₃ N ₄	10.8
20KBO/80CN	12.2
30KBO/70CN	17.1
40KBiO ₃ /60CN	18.2
50KBO/50CN	15.4
80KBO/20CN	7.1
90KBO/10CN	5.3
KBiO ₃	4.1

3.1.5 Obtención del valor de banda prohibida (E_g)

Para determinar el E_g de las muestras se procedió de acuerdo a lo descrito en el apartado 4.2.4. En la Figura 26 se muestran los espectros de absorción de las muestras

más representativas, tal como se ha presentado en las secciones anteriores (Las demás muestras se encuentran en el Anexo 4). El espectro de absorción del $g\text{-C}_3\text{N}_4$ muestra que a partir de una longitud de onda de 470 nm la absorción aumenta hasta llegar a un máximo de absorción en los 385 nm. En cambio, para el KBiO_3 llega a una absorción máxima en los 530 nm. Por lo tanto, ambos materiales es posible que se activen dentro del espectro visible.

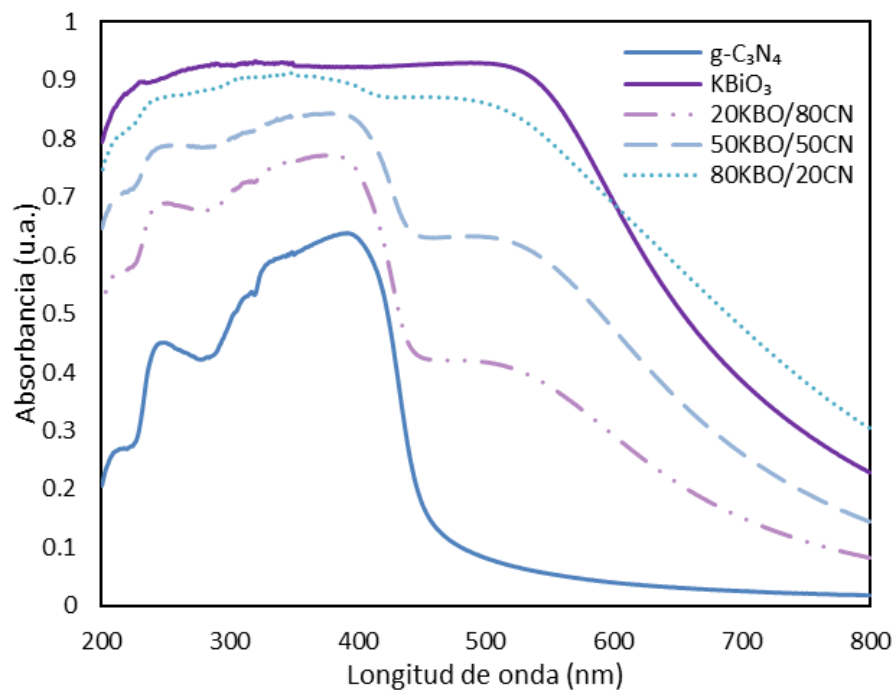


Figura 26. Espectros de UV-Vis reflectancia difusa de todos los polvos obtenidos.

Cuando los compositos fueron analizados, los espectros obtenidos mostraron una tendencia a presentar mayormente la transición del material que se encontraba en mayor proporción. Tal como se observa en la Figura 26, el composito de una relación 80% de $g-C_3N_4$ muestra un espectro casi idéntico al de $g-C_3N_4$, pero se alcanza apreciar ligeramente la transición correspondiente al $KBiO_3$. Para el composito donde la relación de ambos es la misma (50%/50%), se observa con mayor claridad las transiciones correspondientes a ambos materiales. Y cuando el material que predomina es el bismutato, las absorciones del espectro son similares al $KBiO_3$. No obstante, es posible vislumbrar la transición correspondiente al $g-C_3N_4$.

Como se aprecia en los espectros de absorbancia de los compositos, existen dos transiciones. Por otro lado, cuando se obtuvieron los gráficos de T_{auc} , se observaron dos transiciones, por lo que se seleccionó la que tenía la pendiente más pronunciada para obtener el valor del E_g , estos valores se muestran en la Tabla 7. Los valores obtenidos de E_g de los compositos muestran una tendencia a presentar un valor similar al del material en mayor proporción, por ejemplo, los compositos 5KBO/95CN y 10KBO/90CN, presentan el mismo valor de E_g que el $g-C_3N_4$, por lo que se puede asumir que estos compositos presentarán las propiedades ópticas del $g-C_3N_4$, de manera similar los compositos 80KBO/20CN y 90KBO/10CN, predominan las propiedades ópticas del $KBiO_3$.

Tabla 7. Valores de E_g calculado para los materiales sintetizados

Material	E_g (eV)
KBiO_3	1.8
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	2.8
5KBO/95CN	2.8
10KBO/90CN	2.8
20KBO/80CN	2.7
30KBiO/70CN	2.7
40KBO/60CN	2.6
50KBO/50CN	2.5
60KBO/40CN	2.4
70KBO/30CN	2.1
80KBO/20CN	1.8
90KBO/10CN	1.8

Para obtener más información acerca de la estructura electrónica que pueden presentar los materiales, se revisó en bibliografía los reportes de cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). En la Figura 27 se muestran los diagramas de bandas reportados para ambos materiales. En el diagrama de bandas del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Figura 27a), no se alcanza apreciar claramente si la transición de la banda de valencia a la banda de conducción es directa o indirecta, debido a que el diagrama solo es para una celda pequeña del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y no para el “bulk”, pero en este caso se asume que es un band-gap indirecto.

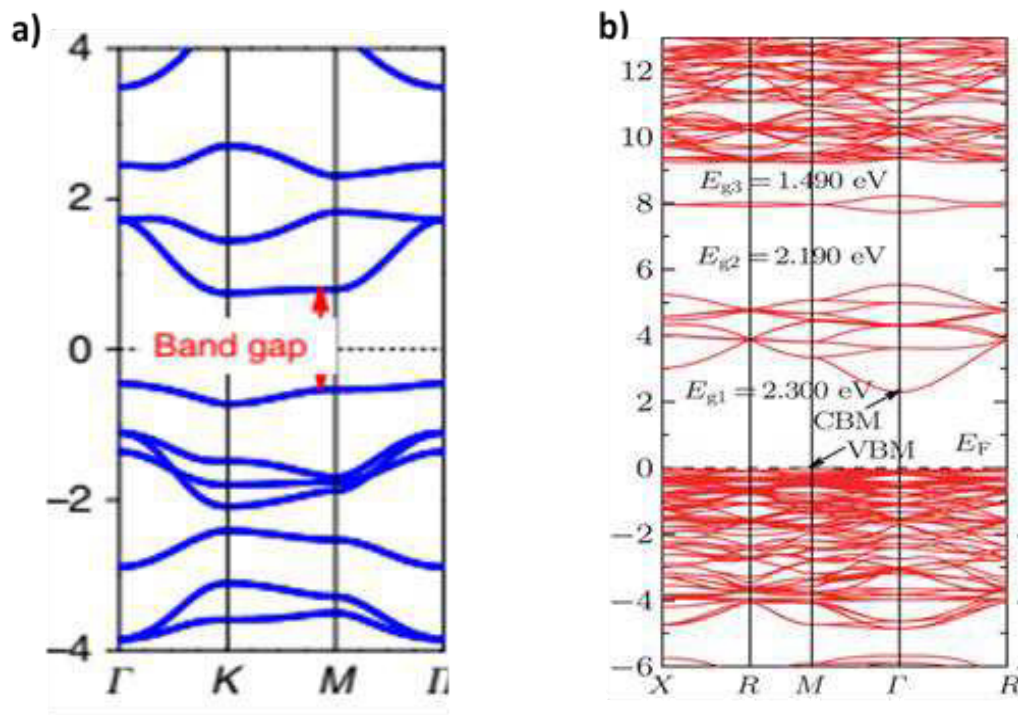


Figura 27. Diagrama de bandas para a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ⁱ y b) KBiO_3 ⁱⁱ. Obtenidos de: i. "Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst" [173] ii. "Electronic structures of efficient MBiO_3 ($M = \text{Li, Na, K, Ag}$) photocatalyst" [75]

Para el KBiO_3 , se observa claramente que el band-gap es indirecto (Figura 27b), pero adicional a ello se pueden observar otros E_g 's de valor de 2.1 y 1.5, los cuales presentan transiciones directas a diferencia del primero. Sin embargo, las transiciones de los otros E_g 's, no fue posible observarlas en el espectro de UV-Vis de reflectancia difusa (Figura 26), pudiendo ser atribuido al tamaño de partícula del material, el cual no es nanométrico [174].

3.1.6 Caracterización óptica por fotoluminiscencia

Con la finalidad de obtener más información sobre las propiedades ópticas de los materiales por separado y en los compositos, se analizaron por espectroscopia de fotoluminiscencia. Primeramente, el KBiO_3 al analizarlo por espectroscopia de UV-Vis arrojó información sobre la excitación del material utilizando una longitud de onda dentro del visible, obteniendo un valor de E_g experimental de 1.8 eV. Con base en este resultado, se seleccionó una energía mayor a esta para observar alguna transición en dicha región. En la Figura 28, se muestran los gráficos obtenidos al utilizar diferentes energías de excitación en espectroscopia de fotoluminiscencia, como se puede observar en la región de 1.7-3.5 eV, no se observa transición alguna. Esto se puede asociar a que el KBiO_3 , de acuerdo al diagrama de bandas que se presenta en la Figura 27b, presenta un band gap indirecto, por lo que es posible que no se observe el fenómeno de luminiscencia. Hasta cierto punto el presentar un band gap indirecto, tiene la ventaja que exista menos recombinación de cargas fotogeneradas, ya que para llevarse a cabo este proceso también es necesario la participación de un fonón⁴ [72, 175].

⁴ Esto también podría ser una desventaja para los semiconductores con band gap indirecto, ya que para que ocurre la transición de la banda de valencia a la banda de conducción, es necesario la participación de un fonón o hacer vibrar la red. Sin embargo, existen muchos reportes de semiconductores con band-gap indirecto que presentan buena actividad fotocatalítica; al final el band gap indirecto presenta más una ventaja, que una desventaja.

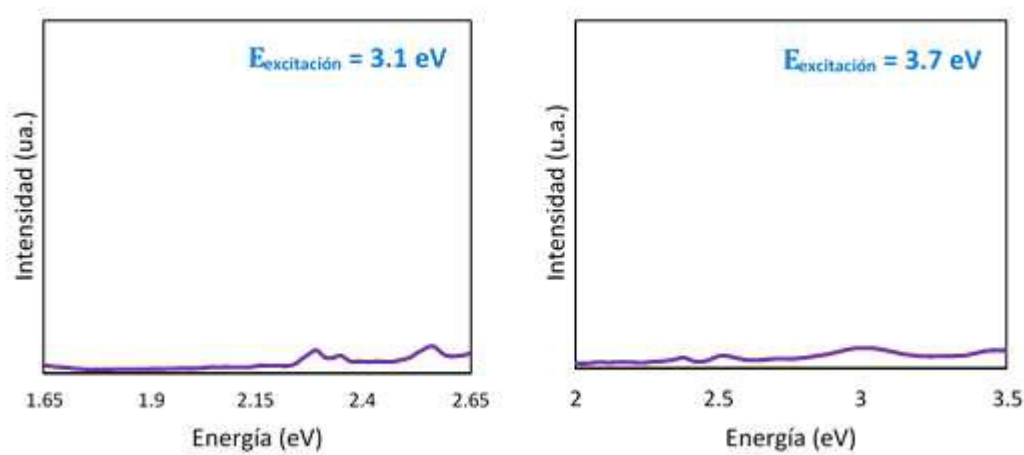


Figura 28. Espectros de fotoluminiscencia del KBiO_3 , excitados con diferente energía.

Cuando se aumentó la energía de excitación (~ 4 eV), se observó una leve transición en 3 eV, esta transición pasó desapercibida cuando el material se excitó a 3.7 eV (Ver nuevamente Figura 28). Sin embargo, al aumentar la energía se observó más definida esta transición, para esto también fue necesario la apertura de los slits en el equipo. El espectro correspondiente, se muestra en la Figura 29. Esta transición resulta de tal interés ya que se puede asociar con dos fenómenos; primero, esta transición puede ser atribuida a los diferentes E_g 's del KBiO_3 (Ver Figura 27b), pueden ser electrones que pasaron del primer E_g al segundo E_g . Segundo, esta transición puede ser atribuida a defectos de red del KBiO_3 . Para asegurar por cuál fenómeno es atribuida esta transición de electrones, es necesario un estudio exhaustivo de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas, esto deriva en una nueva área de estudio sobre este material.

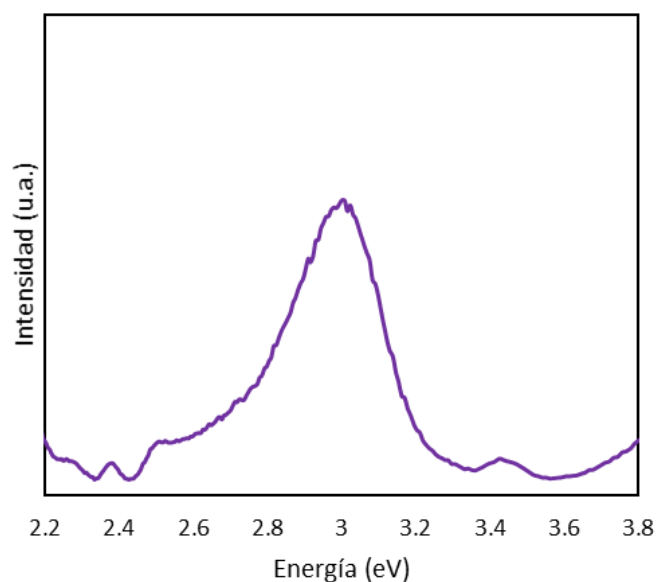


Figura 29. Espectro de fotoluminiscencia del KBiO₃, excitado con 4.1 eV.

La caracterización del g-C₃N₄ por fotoluminiscencia resulta en caso distinto, debido a la naturaleza de este material. Como se ha mencionado anteriormente, el g-C₃N₄ es un material polimérico con estructura cristalina; al ser un material polimérico se involucran orbitales moleculares, de los cual existe una mayor probabilidad de observar el fenómeno de luminiscencia. En la Figura 30, se muestra el espectro obtenido al excitar el g-C₃N₄.

La caracterización por fotoluminiscencia del g-C₃N₄, es ampliamente reportada para observar la disminución de recombinación de las cargas fotogeneradas [176,177]. Sin embargo, es posible obtener más información con los espectros de fotoluminiscencia.

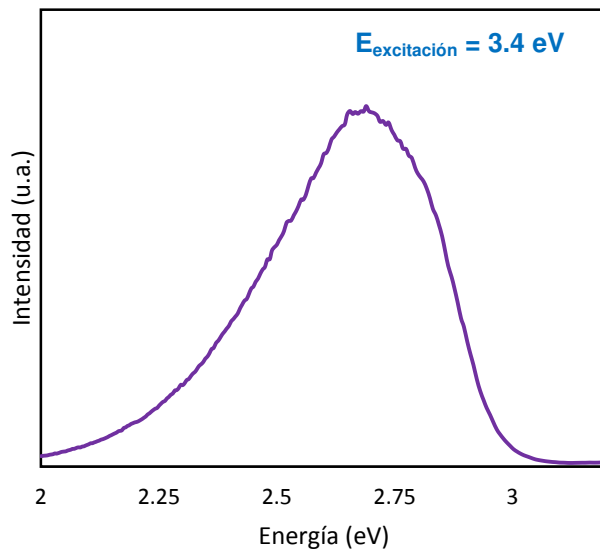


Figura 30. Espectro de fotoluminiscencia de g-C₃N₄.

La caracterización por fotoluminiscencia del g-C₃N₄, es ampliamente reportada para observar la disminución de recombinación de las cargas fotogeneradas [176,177]. Los estados del band gap del g-C₃N₄ se compone de bandas sp^3 C-N σ , sp^2 C-N π y el par no compartido de electrones (LP, por las siglas en inglés), originando diferentes transiciones de electrones: $\pi^*-\pi$, $\sigma^*-\text{LP}$ y $\pi^*-\text{LP}$. Estas transiciones han sido estudiadas por fotoluminiscencia a diferentes temperaturas [178,179]. En el espectro obtenido, de este trabajo se observa una transición en ~ 2.7 eV (Ver Figura 30), que corresponde a una transición $\sigma^*-\text{LP}$ [179], esto indica que este tipo de transiciones, predomina en las propiedades ópticas del material.

Los espectros de fotoluminiscencia de los compositos más representativos, se muestran en la Figura 31; en el gráfico se puede observar un desplazamiento de la señal de fotoluminiscencia hacia la derecha. Al observar detalladamente se aprecian dos transiciones, las cuales han sido ilustradas dentro del gráfico con líneas punteadas, una de las bandas corresponde (~ 2.7 eV), a la observada cuando el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ está solo, la otra banda se observa en ~ 2.85 eV. Esta banda en ~ 2.85 eV puede ser atribuida a las transiciones tipo $\pi^*-\pi$ [179], esto indica que cuando el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ está en mayor proporción en los compositos, las transiciones que predominan son de tipo $\pi^*-\pi$, estas transiciones serán las responsables por las propiedades ópticas de los compositos (cuando el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ está en mayor proporción). Aparentemente, con la presencia de KBiO_3 en el composito las transiciones de electrones se modifican. Por otro lado, en los compositos donde el KBiO_3 está en mayor proporción la intensidad disminuye considerablemente, por ejemplo, el composito 97KBO/3CN no exhibe mucha intensidad, observándose una señal parecida a la obtenida por el KBiO_3 con 3.7 eV de excitación (Ver Figura 28). Esto nos revela que los compositos presentan diferentes propiedades ópticas, de acuerdo al material que predomina en el composito.

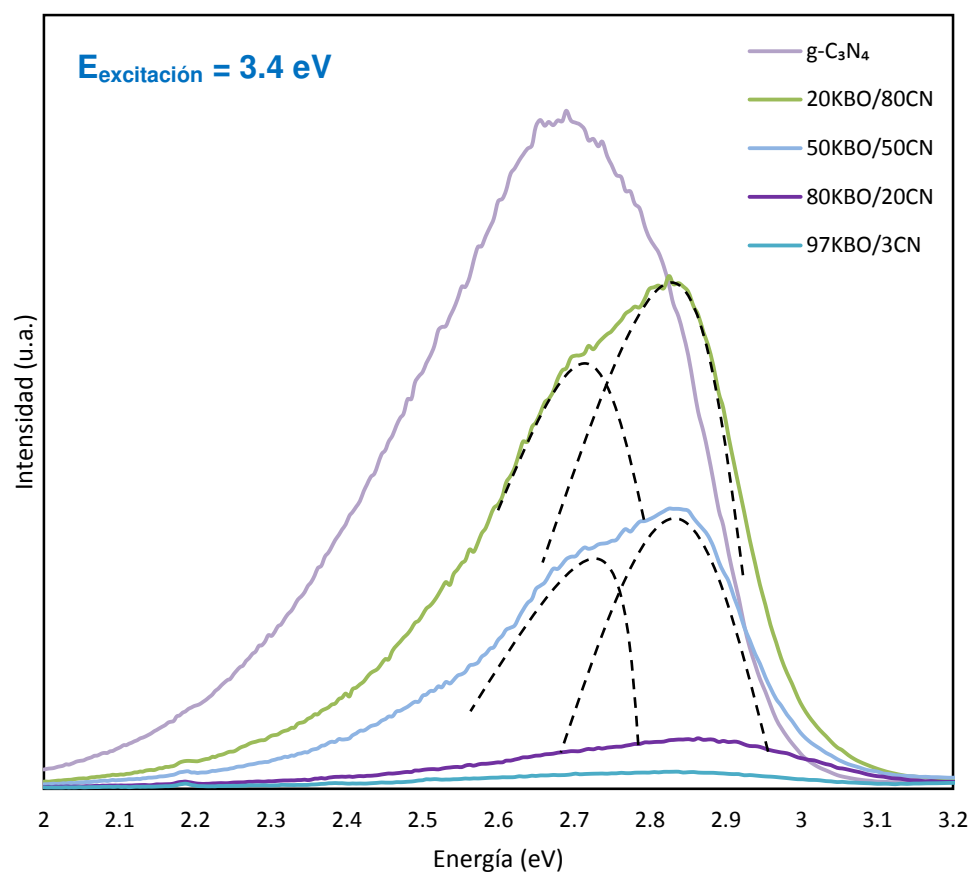


Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia de los compositos excitados con 3.4 eV.

3.2 Pruebas fotocatalíticas

Como se describió en el apartado 2.3, los materiales obtenidos fueron probados para tres aplicaciones de fotocátalisis; con la finalidad de probar la capacidad de los compositos frente a distinta naturaleza de reacción fotocatalítica. Es decir, se evalúa su capacidad de oxidación al probarlos para la degradación de un antibiótico; la capacidad de oxidación parcial-selectiva, frente a la oxidación de alcoholes a aldehídos; y la capacidad reductora al descomponer la molécula de agua en hidrógeno.

3.2.1 Pruebas de degradación de compuestos orgánicos

La actividad fotocatalítica para la degradación de compuestos orgánicos, se evaluó en la oxidación del antibiótico ciprofloxacina. Este antibiótico, como se expuso en el capítulo 1, es usado a nivel mundial para tratar infecciones de garganta y gastrointestinales y se han encontrado restos de dicho fármaco en los cuerpos de agua (Ver Figura 1). Se puede decir que la molécula de la ciprofloxacina está compuesta por dos partes: un anillo de piperazina y uno de quinolona, en la Figura 32 se representa la molécula de ciprofloxacina. Para la degradación fotocatalítica de esta molécula se evaluaron primero los materiales KBiO_3 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por separado para observar la eficiencia de cada material y después cuando están en conjunto, es decir los compositos, y así poder observar la sinergia de los materiales.

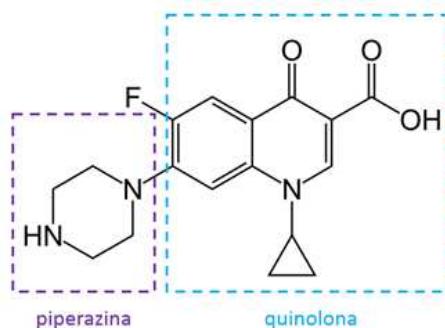


Figura 32. Componentes de la molécula ciprofloxacina.

En la Figura 33 se muestran las pruebas de degradación ciprofloxacina frente al KBiO_3 y $\text{g-C}_3\text{N}_4$, así como la fotólisis de la ciprofloxacina. A simple vista, se puede

observar que el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ presenta menor actividad fotocatalítica en comparación con el KBiO_3 .

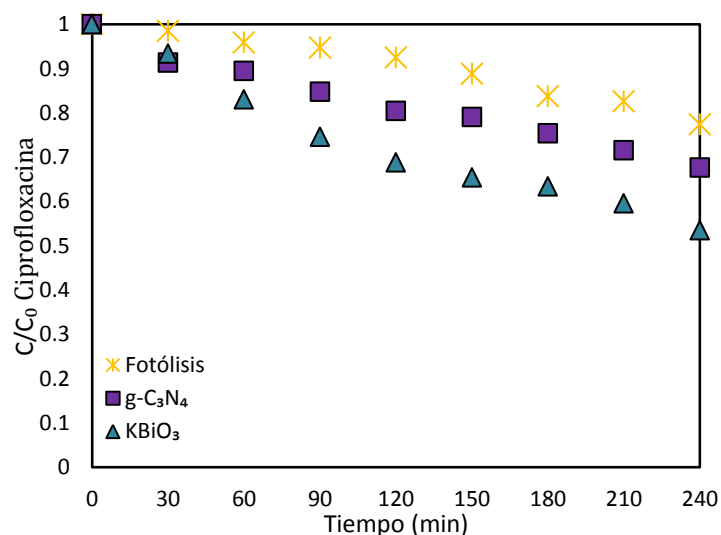


Figura 33. Curvas de degradación de la ciprofloxacina, utilizado KBiO_3 y $g\text{-C}_3\text{N}_4$ como fotocatalizadores. Adentro del gráfico se muestra la estructura de la molécula de la ciprofloxacina.

Se analizaron los espectros de absorbancia de las reacciones de oxidación para poder observar algún indicio para el mecanismo de degradación de la molécula de ciprofloxacina. Al examinar los espectros de la cinética de degradación de ciprofloxacina con ambos materiales (Figura 34a y 34b), se pueden observar ciertas diferencias en los espectros. Primeramente, se observa que la ciprofloxacina presenta un efecto hipsocrómico cuando se utiliza $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Es decir, la banda de máxima absorbancia de la molécula a 272 nm se desplaza hasta 260 nm; adicional a esto se observa que el codo presente a 225 nm, presenta un aumento en la absorbancia (efecto hipercrómico). Con este espectro cabe aclarar, que para realizar la gráfica de la

Figura 33 se tomó el valor de absorbancia de 260 nm y así calcular la concentración de la ciprofloxacina en el transcurso de la reacción fotocatalítica. Estrictamente hablando, se tendría que realizar una curva de calibración con la molécula intermedia formada en la reacción. Sin embargo, es difícil determinar la molécula que se forma en la reacción, por lo tanto, para calcular la cinética de la reacción, se tomó la longitud de onda que presentaba mayor absorción.

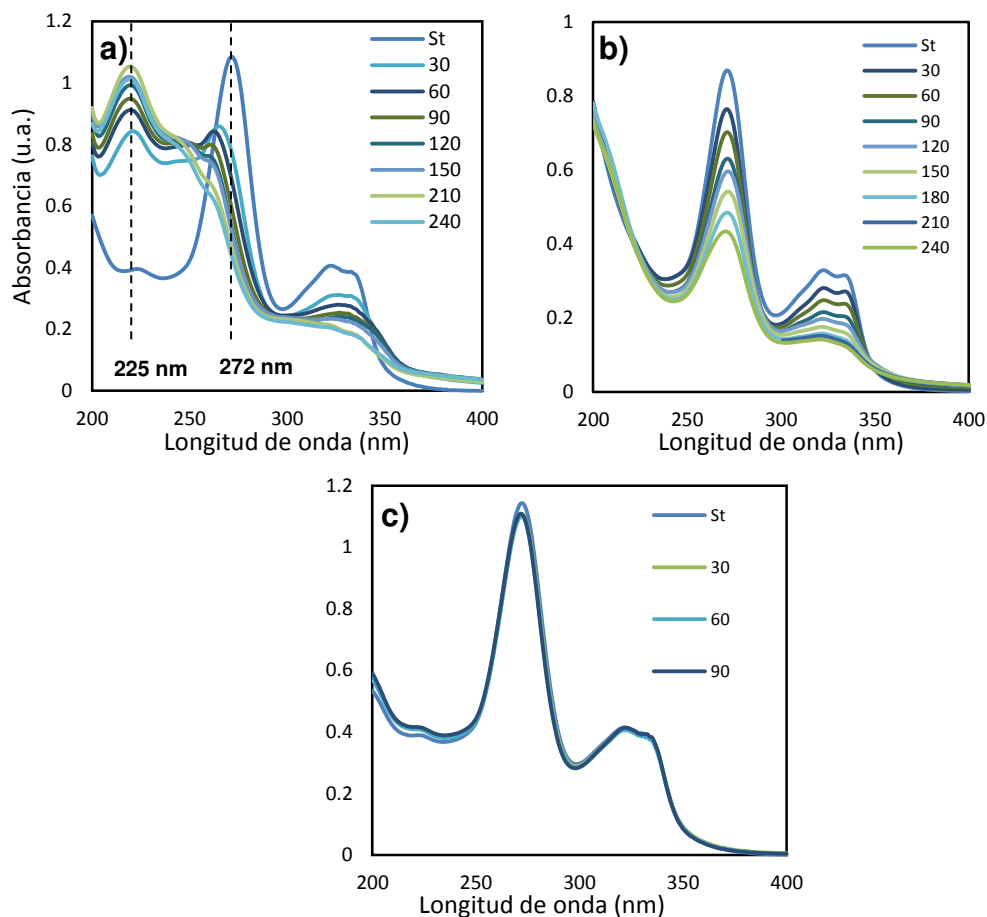


Figura 34. Espectros de absorción de la degradación de ciprofloxacina utilizando: a) $g-C_3N_4$, b) $KBiO_3$ y c) espectro de absorción de la prueba de adsorción con $g-C_3N_4$.

Por otro lado, los espectros de la cinética de degradación con el KBiO_3 , presenta una disminución gradual en la longitud de onda de máxima absorbancia, sin desplazarse a otras longitudes de onda, lo cual puede ser indicio que el mecanismo de degradación de la ciprofloxacina, utilizando KBiO_3 .

Al observar que el efecto hipercrómico solo ocurría al utilizar el fotocatalizador $\text{g-C}_3\text{N}_4$, se analizaron los espectros de la adsorción de la ciprofloxacina (Figura 34c), utilizando dicho material, con la finalidad de descartar que el efecto hipercrómico se origina con las simples interacciones de la molécula de ciprofloxacina con la superficie del material. Tal como se aprecia en la Figura 34c, la adsorción de la ciprofloxacina en la superficie del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ no es un valor considerable y se puede concluir que el efecto hipercrómico, es decir formación de una molécula intermediaria en el mecanismo de degradación de la ciprofloxacina, ocurre cuando la lámpara es encendida.

Dicho lo anterior se debe recordar también que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, aun presenta grupos amínicos remanentes de la incompleta policondensación de la melamina (Ver Figura 22). Con esto, se puede proponer que la formación del intermediario de la degradación ocurre al encender la lámpara, por lo que se generan electrones en el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, estas cargas fotogeneradas repercuten en los grupos amínicos presentes en el material. Y como la molécula de ciprofloxacina, presenta un heteroátomo (flúor) y puede salir fácilmente de la molécula. Al salir de la molécula, está presentará un desequilibrio de cargas, donde los grupos aminos pueden acoplarse (Ver Figura 35). Al formar esta

molécula, presenta mayor estabilidad y por lo tanto el g-C₃N₄, presenta porcentajes menores de degradación.

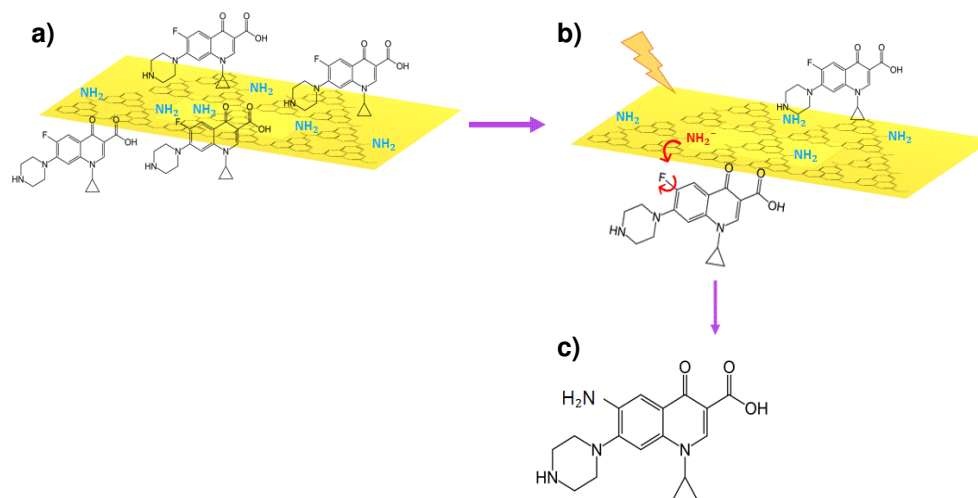


Figura 35. Mecanismo de la formación de molécula intermediaria del mecanismo de degradación. a) Adsorción de la molécula de la ciprofloxacina en la superficie del g-C₃N₄, el cual presenta algunos grupos amínicos. b) Encendido de la lámpara y generación de cargas fotogeneradas (electrones y huecos), que favorecen el desprendimiento de los grupos amino, los cuales se acoplan a lo molécula de ciprofloxacina. c) Molécula intermediaria propuesta.

En la Figura 35, se ilustra el mecanismo que se propuso y se redactó en el párrafo anterior. Se propone la adición de grupos amino a la molécula de ciprofloxacina, con base a la banda que se observa a los 225 nm (Ver Figura 34a), esta banda nos indica que la molécula presenta una transformación. Si bien, los grupos amino son grupos auxocromos, se debe recordar que se une a una conjugación de dos anillos bencénicos que a su vez tienen conjugación de grupos carboxilo y el grupo amino puede actuar como activante de la molécula. En cadenas de hidrocarburos que tienen grupos aminos, por lo general se observan transiciones tipo $n \rightarrow \pi^*$; y presentan valor de absorbancia entre los 200-240 nm. Un trabajo realizado por Murugan *et al.*

[180], reportan la reducción de nitrobenzeno a anilina, en los espectros de absorción que obtienen de esta reacción (Figura 36), se observa la transición del nitrobenzeno que presenta una longitud de máxima absorbancia a 273 nm a la anilina que presenta una absorbancia en 230 nm. Esto puede respaldar la transición de la molécula de ciprofloxacina a la molécula intermediaria que se propone con un grupo amino. Así mismo, en el espectro obtenido en este trabajo, se observa la disminución de la banda de 272 nm, y la banda a 225 nm va en aumento hasta el minuto 210 y a partir del minuto 240 disminuye (Ver Figura 30a). Esto indica que en la molécula de ciprofloxacina, se va sustituyendo el heteroátomo por el grupo amino; cuando se alcanza la sustitución por completo ahora, comienza el mecanismo de degradación de la ciprofloxacina. Estas interacciones de la molécula de la ciprofloxacina con el g-C₃N₄ son inherentes a este material debido a los restos orgánicos (grupos amino) que quedan debido a la incompleta policondensación, esto se corroboró al probar el g-C₃N₄ obtenido con el precursor de tiurea y se observó el mecanismo similar al degradar la ciprofloxacina (Ver Anexo 5).

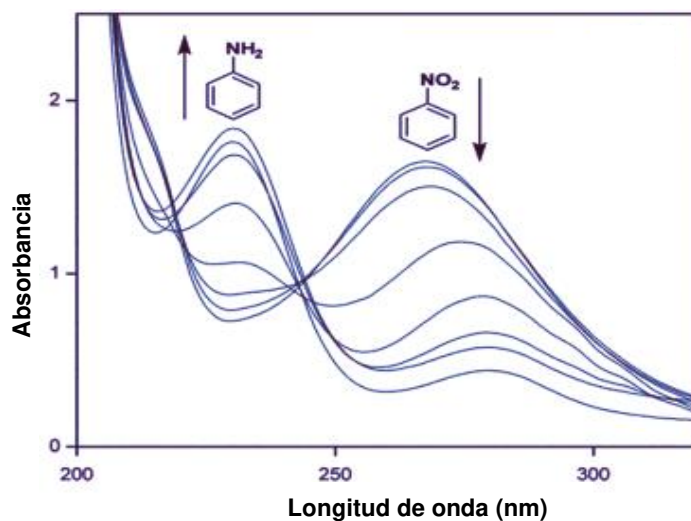


Figura 36. Espectro UV-Vis de la reducción de nitrobenceno a anilina. Obtenido de: *Efficient Amphiphilic Poly(propyleneimine) Dendrimer Stabilized Gold Nanoparticle Catalysts for Aqueous Phase Reduction of Nitrobenzene* [180].

Las cinéticas de los compositos se dividieron en dos gráficos para observar adecuadamente el comportamiento de los mismos. En la Figura 37, se muestran los resultados de las muestras de todos los compositos.

En la Figura 37a, se muestran los resultados de la degradación de la ciprofloxacina usando los compositos, donde el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se encuentra en mayor proporción que el KBiO_3 . Y en la Figura 37b, se muestran los resultados usando los compositos, donde el KBiO_3 es el material que predomina en la muestra.

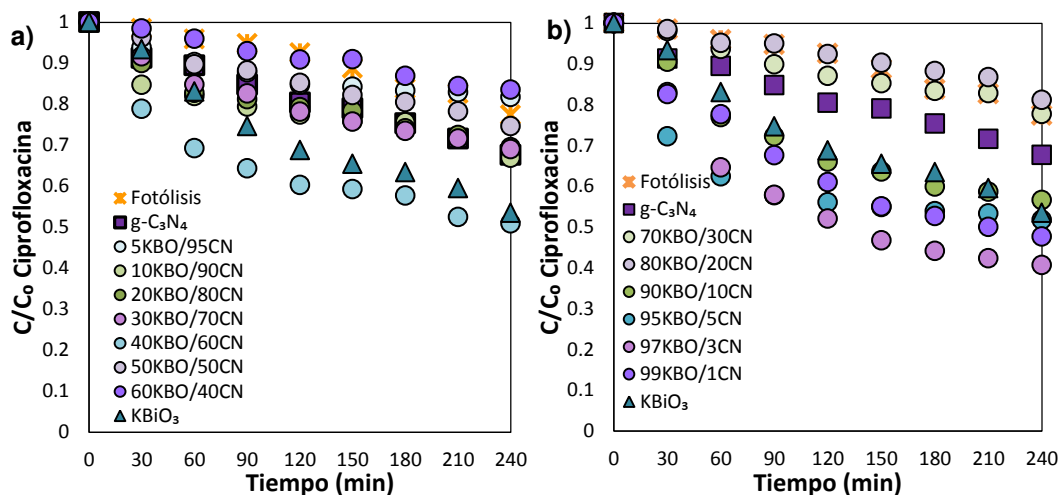


Figura 37. Pruebas de degradación de ciprofloxacina utilizando los compositos obtenidos por microondas.

Para tener una visualización clara de los resultados usando los compositos, los porcentajes de degradación se vaciaron a un gráfico que se muestra en la Figura 38.

De manera general, se puede observar cierta tendencia de los compositos. Por ejemplo, los compositos donde el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ está en mayor proporción presentan porcentajes de degradación similares al $\text{g-C}_3\text{N}_4$ por sí solo, aproximadamente 30%; hasta llegar al composito 40KBO/60CN, donde la muestra presenta mayor porcentaje de degradación en comparación con las muestras de compositos anteriores, pero este porcentaje de degradación no es considerablemente mayor que el obtenido por el KBiO_3 . Cuando el KBiO_3 está en mayor proporción en los compositos (compositos 50KBO/50CN, 60KBO/40CN, 70KBO/30CN y 80KBO/20CN) se ve un decremento en la degradación de la ciprofloxacina, obteniendo porcentajes de degradación menores a los obtenido al utilizar solamente $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Los compositos de los cuales su composición

es prácticamente KBiO_3 (90KBO/10CN, 95KBO/5CN, 97KBO/3CN y 99KBO/1CN), se observa un incremento en la degradación de la ciprofloxacina, siendo la muestra 97KBO/3CN con mayor porcentaje de degradación alcanzando un valor de casi 60%, en comparación con el KBiO_3 que presenta un 46% de degradación.

Las muestras 50KBO/50CN, 60KBO/40CN, 70KBO/30CN y 80KBO/20CN, resultan de peculiar interés ya que el porcentaje de degradación disminuye considerablemente obteniendo valores de hasta 16 % de degradación, contrario a lo que se podría asumir: que los compositos con mayor concentración de KBiO_3 presentarían resultados similares a los obtenidos del KBiO_3 por sí sólo (esta tendencia se observa con los compositos donde el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, está en mayor proporción).

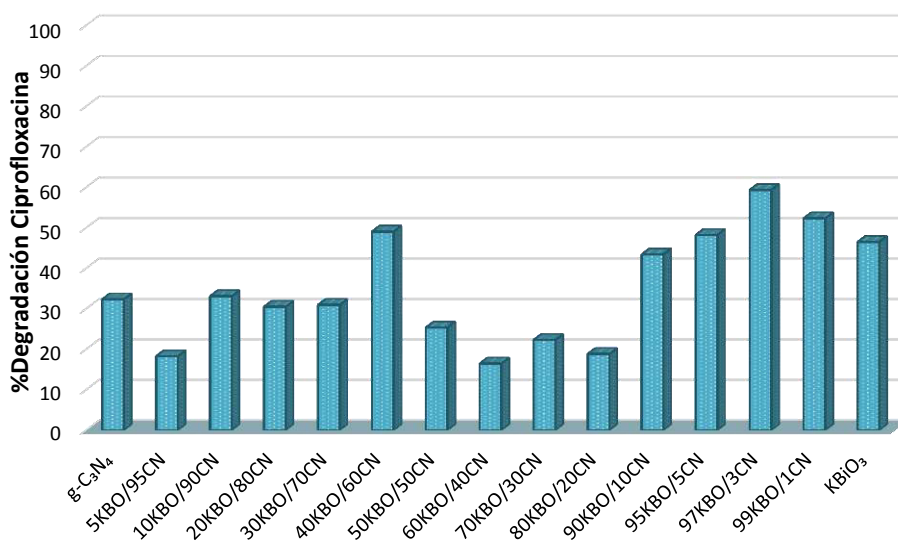


Figura 38. Porcentajes de degradación obtenidos por todas las muestras de los compositos.

Para comprender la disminución del porcentaje de degradación en esas muestras, se analizaron los espectros obtenidos de la degradación. En la Figura 39 se muestran los espectros de una muestra donde el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ está en mayor proporción (Figura 39a) y una muestra donde el KBiO_3 es el material predominante (Figura 39b) y adicionalmente, el espectro de la muestra con la que se obtuvo mayor porcentaje de degradación de la ciprofloxacina (Figura 39c).

En el espectro del composito 20KBO/80CN (Figura 39a), se observa el mismo comportamiento que el $g\text{-C}_3\text{N}_4$, la banda de máxima absorbancia se desplaza hacia la izquierda y se observa un efecto hipercrómico en 225 nm (comparar con Figura 34a) y el porcentaje de degradación de la ciprofloxacina es similar al obtenido solo con el $g\text{-C}_3\text{N}_4$, por lo que se puede concluir que el KBiO_3 no influye en el comportamiento del composito, cuando se encuentra en relaciones bajas dentro del composito.

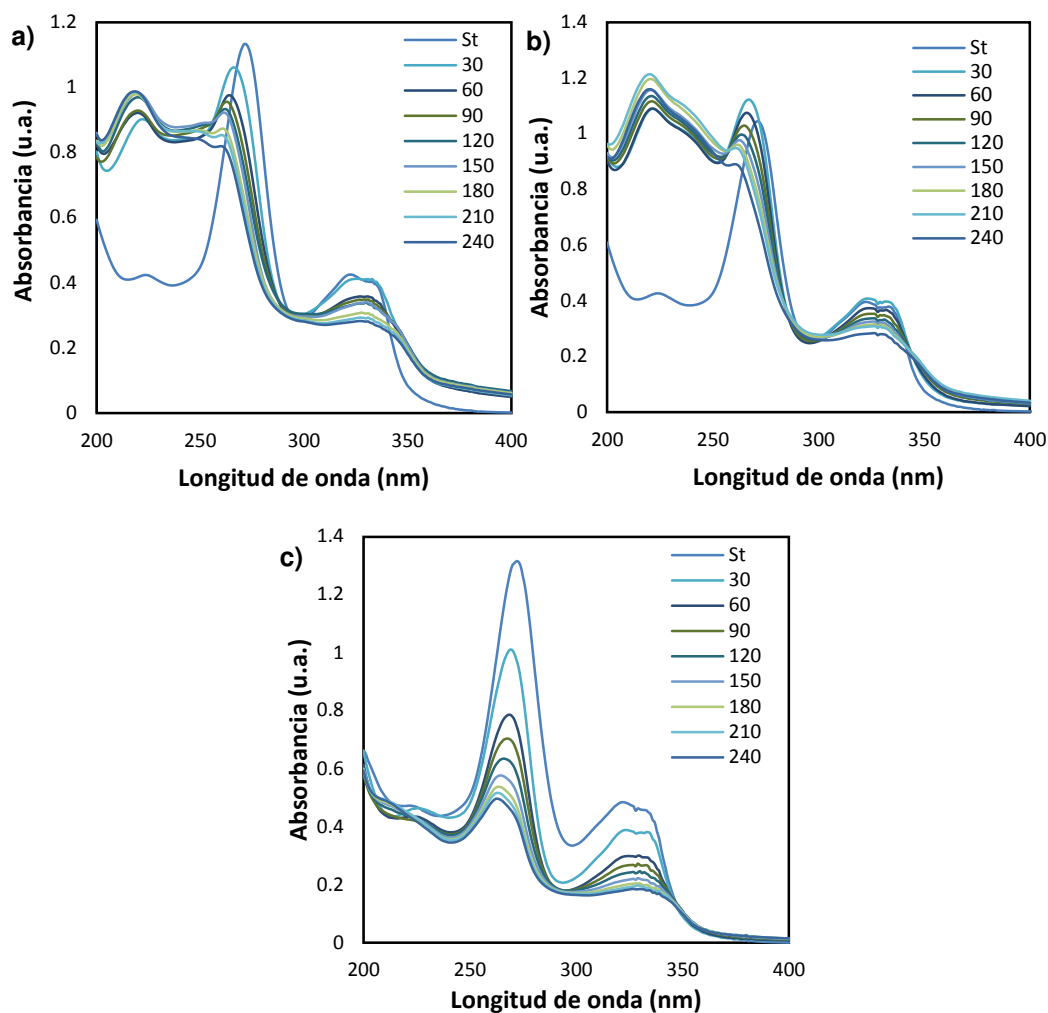


Figura 39. Espectros de degradación de la ciprofloxacina utilizando: a) compuesto 20KBO/80CN, b) compuesto 80KBO/20CN y c) compuesto 97KBO/3CN

Por otro lado, cuando el KBiO_3 está en mayor proporción que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, el compuesto presenta un comportamiento diferente para la degradación de la ciprofloxacina, en efecto se observa la formación de la banda a 225 nm, pero también se observa que la banda de máxima absorbancia, además de presentar el desplazamiento hacia la izquierda, también presenta un incremento en la absorbancia (efecto hipercrómico). Esto indica que la molécula presenta otro cambio adicional al propuesto en párrafos anteriores (ver Figura 35). Al observar un efecto hipercrómico

en la banda de absorción máxima (265 nm), puede ser indicativo de la adición de un grupo cromóforo, por ello se propone el mecanismo que se ilustra en la Figura 40. En este mecanismo, se basa en lo propuesto en los párrafos anteriores e ilustrado en la Figura 35, donde el heteroátomo de flúor es sustituido por un grupo amino, posterior a esto se intuye que el grupo aldehído de la ciprofloxacina es atacado por una base Lewis (H_2O), para transformar el grupo carbonilo. Esta molécula que se propone presenta dos grupos $-OH$, que son cromóforos y por lo tanto pueden ser los responsables de observar el efecto hipercrómico en la banda de máxima absorbancia. Este mecanismo se propuso de acuerdo al movimiento de bandas y conociendo el medio de reacción, pero se debe tomar *cum grano salis*.

Hasta este punto sabemos que los compositos, donde el $KBiO_3$ está en mayor proporción que el $g-C_3N_4$ presentan el mecanismo ilustrado en la Figura 40, pero aún se desconoce cómo el $KBiO_3$ en los compositos favorece este mecanismo, esto se abordará en secciones posteriores.

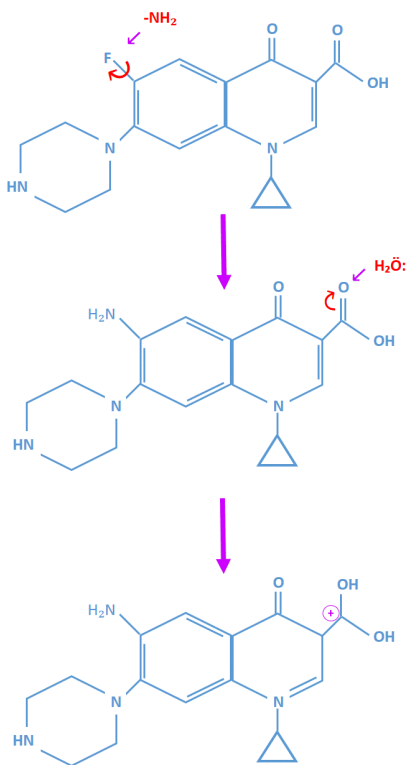


Figura 40. Mecanismo propuesto de la formación de la molécula intermediaria, al utilizar los compositos 50KBO/50CN, 60KBO/40CN, 70KBO/30CN y 80KBO/20CN.

3.2.2 Pruebas de producción de hidrógeno

Se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales en la producción de hidrógeno, para ello se procedió como se describe en la sección 2.3.2. Se realizaron las pruebas de cada una de las muestras de los materiales por 3h tomando muestra cada 30 min. En la Figura 41 se muestran las cinéticas obtenidas de todas las muestras de los compositos.

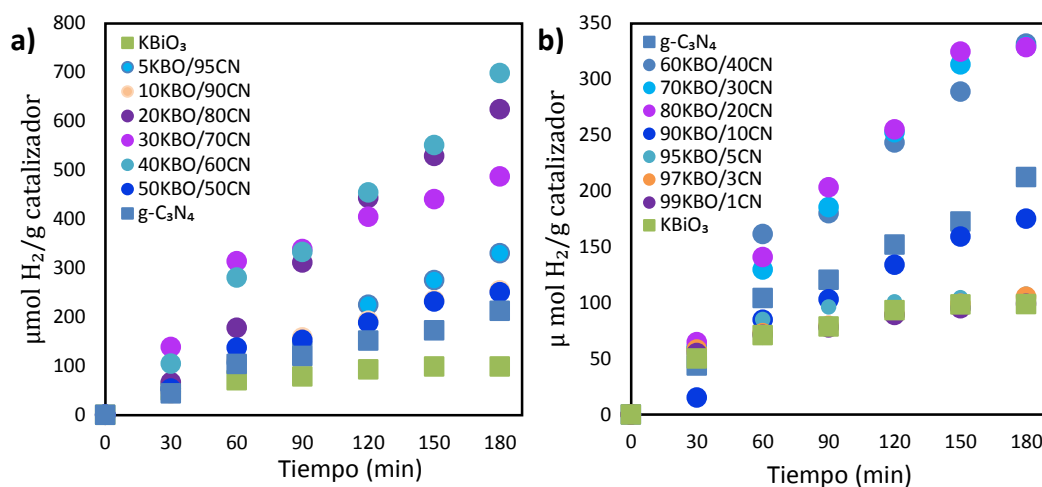


Figura 41. Evolución de hidrógeno por 3h de reacción, utilizando los compositos de KBiO₃ y g-C₃N₄ y dichos materiales por separado.

De los materiales de partida (KBiO₃ y g-C₃N₄), se puede observar que el KBiO₃, presenta un “máximo de producción de hidrógeno” a los 120 min y posterior a ello, la producción de hidrógeno se mantiene constante. En cambio, el g-C₃N₄ presenta una producción de hidrógeno “lineal”, es decir cada 30 min, se observa un aumento en los valores de μmoles de H₂, esto se aprecia mejor en la gráfica de la Figura 41b, ya que presenta una escala menor. Estos resultados, presentan coherencia, ya que se ha reportado el uso de g-C₃N₄ para la producción de hidrógeno, en cambio el KBiO₃ solo se ha reportado para la oxidación de moléculas orgánicas, esto debido al potencial de las respectivas bandas de los semiconductores (ver Figura 42).

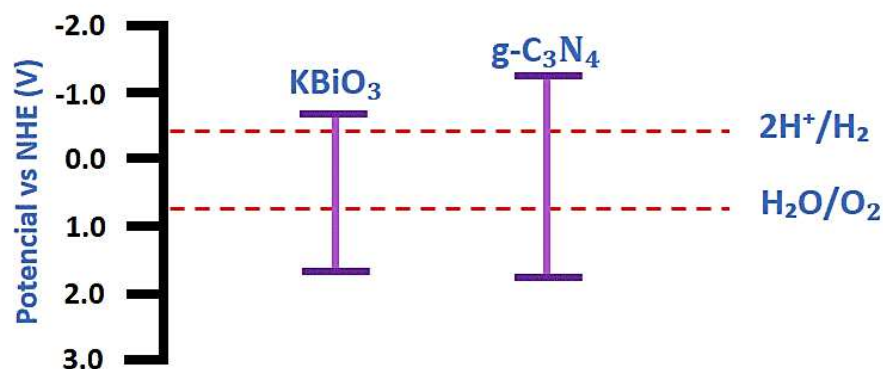


Figura 42. Posición de las bandas de conducción y valencia de los semiconductores.

Para observar a detalle y comparar la producción de hidrógeno al cabo de las 3 h de reacción, los resultados se vaciaron al gráfico que se presenta en la Figura 43. Tal como se observa, los compositos presentan cierta tendencia; los que tienen mayor proporción de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ son los que presentan mayor producción de hidrógeno. En cambio, cuando la concentración de KBiO_3 dentro del compositos es mayor la producción es menor. Sin embargo, la producción de hidrógeno es mayor que el $\text{g-C}_3\text{N}_4$, por sí solo, a excepción de los compositos que en su composición es prácticamente KBiO_3 (90KBO/10CN, 95KBO/5CN, 97KBO/3CN, 99KBO/1CN).

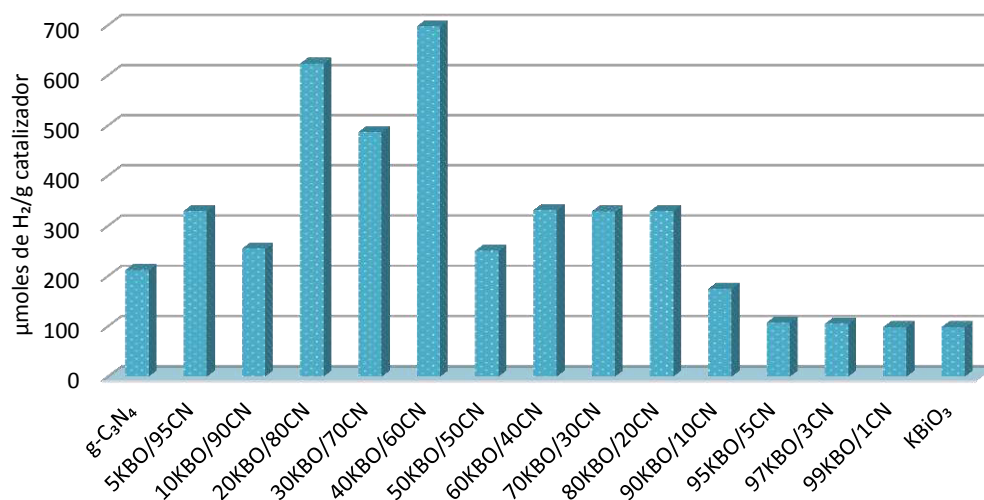


Figura 43. Producción de hidrógeno de los compositos al terminar las 3 h de reacción.

Los compositos con mayor producción de hidrógeno son 20KBO/80CN, 30KBO/70CN, 40KBO/60CN, obteniendo valores de 600 $\mu\text{moles H}_2$ o superiores a este valor. Pero, después la producción de hidrógeno disminuye drásticamente. Este tipo de comportamiento, donde los compositos alcanzan el nivel máximo de producción de hidrógeno con cierta relación de los materiales y al aumentar la relación de uno de los materiales, la producción de hidrógeno disminuye drásticamente, ha sido reportada con diversos sistemas de materiales [181-183]. Sin embargo, no se ha profundizado en el análisis de este fenómeno con los compositos, puesto que la mayoría de los reportes atribuyen un buen acoplamiento de los materiales, por la posición de las bandas electrónicas. No obstante, es necesario estudios teóricos que den una pista sobre este comportamiento en los compositos, sabiendo que los compositos se conforman de

interfases, es decir, regiones donde los materiales empleados están química y/o físicamente combinados. Por ende, estas interfases pueden actuar como zonas de difusión de cargas electroestáticas o cargas fotogeneradas.

3.2.3 Síntesis de compuestos de valor agregado

Para probar la actividad fotocatalítica de los materiales para la síntesis de compuestos de valor agregado, se utilizó el alcohol anisilo, el cual al ser parcialmente oxidado pasará a anisaldehído.

En la Figura 44 se muestran las cinéticas de los materiales $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y KBiO_3 , en las gráficas se representa la concentración del alcohol anisilo y la concentración del anisaldehído. Se monitorean ambas concentraciones para conocer la disminución en la concentración del alcohol, mientras se espera un incremento de la concentración del aldehído.

La actividad fotocatalítica del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ para la conversión del alcohol anisilo a anisaldehído se muestra en Figura 44a., donde se aprecia que exhibe un buen comportamiento en la oxidación parcial del alcohol; en cambio la actividad del KBiO_3 no es buena, se puede observar que el comportamiento es similar a una adsorción-desorción de la molécula en la superficie del material y la producción de anisaldehído es casi nula (Ver Figura 44b).

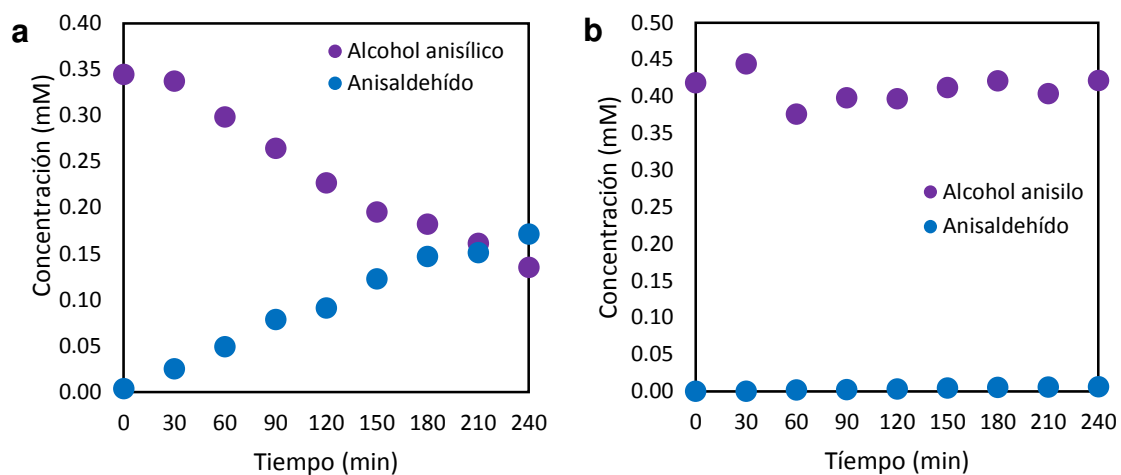


Figura 44. Conversión del alcohol anisilo a anisaldehído utilizando: a) $g-C_3N_4$ y b) $KBiO_3$.

Para probar la actividad fotocatalítica de los composites para la oxidación parcial de alcoholes se seleccionaron las siguientes muestras: 20KBO/80CN, 50KBO/50CN y 80KBO/20CN, ya que estas relaciones son las más representativas. Las correspondientes cinéticas de estos composites se muestran en la Figura 45.

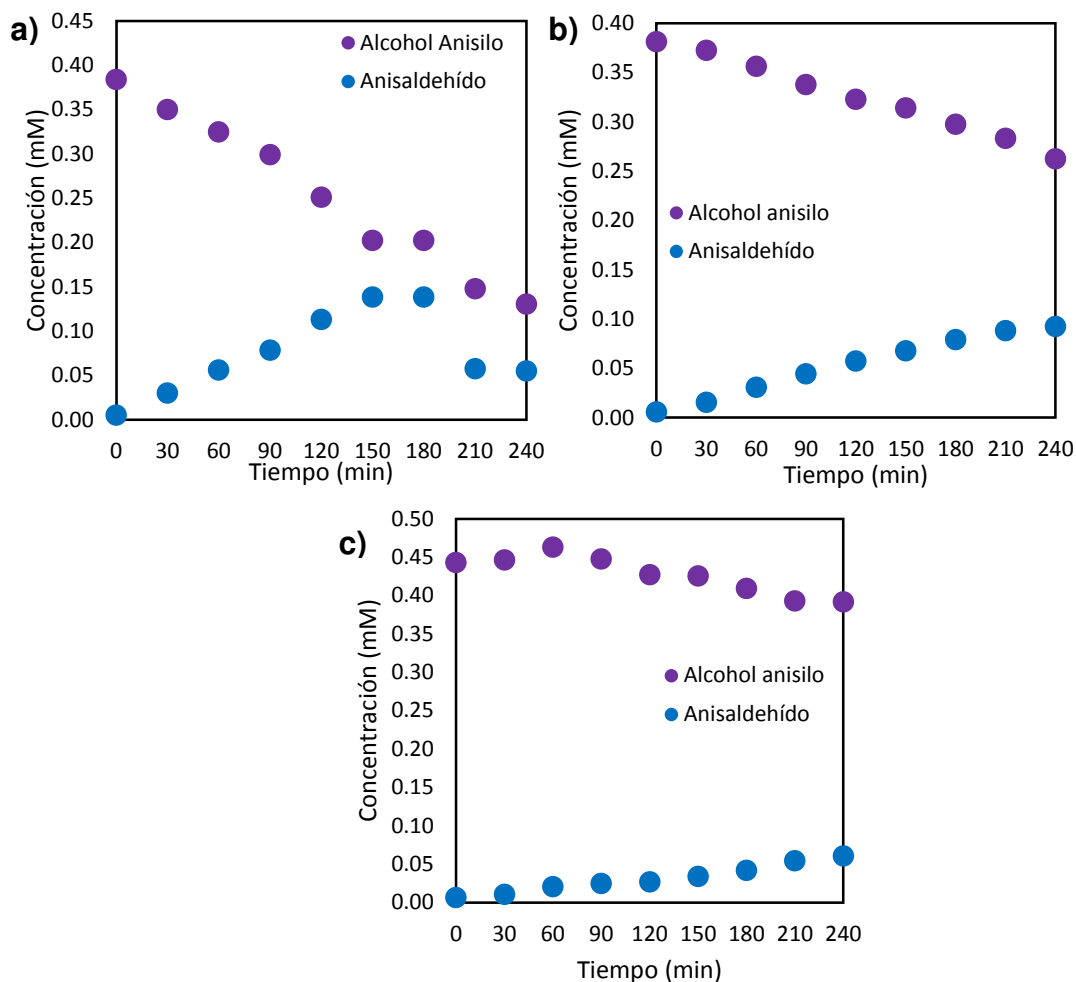


Figura 45. Conversión del alcohol anisilo a anisaldehído utilizando: a) 20KBO/80CN, b) 50KBO/50CN y c) 80KBO/20CN.

En el compuesto 20KBO/80CN muestra una buena conversión del alcohol hasta llegar a 150 minutos de la reacción, hasta este punto la conversión del alcohol, se puede deducir que es más del 50% y se mantiene constante, esto mismo se observa con la producción del anisaldehído. Sin embargo, a los 210 minutos nuevamente bajó la concentración del alcohol, pero no se observa mayor producción del anisaldehído, sino que baja la concentración (Ver Figura 45a) al observar detenidamente los

cromatogramas de estos puntos, se aprecia un incremento de un pico correspondiente al ácido anísico, indicando que una parte del anisaldehído producido pasa a ácido anísico, es decir la reacción de oxidación del alcohol continua hasta la obtención del correspondiente ácido carboxílico, esto se ilustra en la Figura 46.



Figura 46. Oxidación del alcohol anísilo a anisaldehído y ácido anísico.

El composito 50KBO/50CN, presenta una conversión del alcohol de manera gradual al igual que la producción de anisaldehído (Ver Figura 45b), pero no exhibe la misma actividad fotocatalítica que el g-C₃N₄ por sí solo (Ver Figura 44a). El composito 80KBO/20CN, exhibe un comportamiento similar al KBiO₃ solo, como si existiera un tipo de adsorción-desorción del alcohol en la superficie del material, pero con algún porcentaje de conversión a anisaldehído (Ver Figura 45c).

En estas pruebas de oxidación parcial del alcohol, se espera que el material transforme el alcohol en su respectivo aldehído, es decir que sea selectivo a oxidar esta parte de la molécula. Por lo tanto, se calculó la conversión del alcohol y cuanto de ese alcohol se convierte a aldehído. En la Figura 47 se representa gráficamente el porcentaje de conversión del alcohol y el porcentaje de selectividad para cada material. En la gráfica se observa que el material más activo para este tipo de reacción es el g-C₃N₄, en cambio el KBiO₃ es el que presenta menor actividad. El composito

20KBO/80CN, como se mencionó anteriormente, presenta una buena conversión de alcohol, pero la selectividad es menor debido a la formación del ácido anísico e inclusive de otras moléculas que no pudieron ser reveladas a la longitud de onda en el que se llevó el análisis. Por otro lado, se observó una mayor selectividad para obtener anisaldehído, con el composito 80KBO/20CN, pero con menor porcentaje de conversión; por lo que el g-C₃N₄ por si solo es un buen candidato para la conversión del anisaldehído.

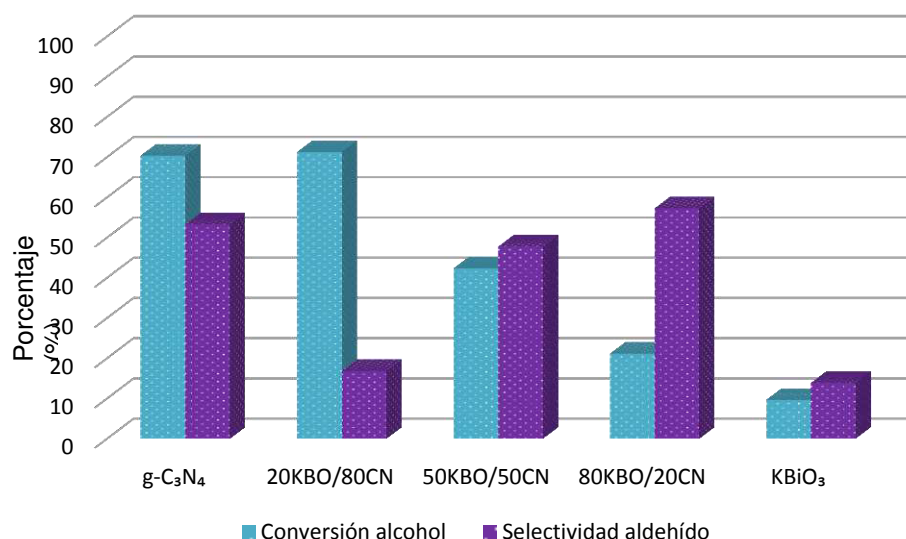


Figura 47. Porcentajes de conversión y selectividad para cada uno de los materiales probados.

3.3 Modificaciones de los materiales g-C₃N₄ y KBiO₃

Se modificaron algunas propiedades fisicoquímicas de los materiales KBiO₃ y g-C₃N₄; esto con la intención de observar algún cambio en la actividad fotocatalítica de los materiales al modificar sus propiedades y observar el efecto cuando se encuentran en los compositos. Dichas modificaciones se realizaron al someter el g-C₃N₄ a un

proceso de exfoliación asistido por microondas. En cambio, para el KBiO_3 se obtuvo por rutas alternas como sonoquímica e hidrotermal.

3.3.1 Exfoliación química del $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Con la finalidad de mejorar las propiedades fotocatalíticas del material $g\text{-C}_3\text{N}_4$, se realizó una exfoliación química asistida en microondas, utilizando distintos solventes. Esto con la intención de modificar la superficie del material, sin alterar su composición química. Como el $g\text{-C}_3\text{N}_4$, se obtiene de la policondensación de melanina, pueden quedar restos de material orgánico sin reaccionar, por lo que se optó por realizar una exfoliación química.

La exfoliación se realizó colocando 1 g del material $g\text{-C}_3\text{N}_4$ con 50 mL del solvente seleccionado y se colocó en un reactor de teflón para darle un tratamiento de microondas, tal como se describe en el apartado 2.1.3.

3.3.1.1 Caracterización de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exfoliado

Para fines prácticos se utilizará la nomenclatura $\text{HNO}_3\text{-C}_3\text{N}_4$, para indicar que es el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ exfoliado con ácido nítrico, $\text{NaOH-C}_3\text{N}_4$ es el tratado con hidróxido de sodio y $\text{DMF-C}_3\text{N}_4$ es el exfoliado con N,N-Dimetilformamida.

3.3.1.1.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

Los difractogramas obtenidos se pueden observar en la Figura 48. En esta misma figura, también se hace un comparativo con el g-C₃N₄ sin exfoliar, donde se puede observar que las muestras exfoliadas presentan el pico característico del g-C₃N₄ en $2\theta = 13.1^\circ$ y 27.6° . Solo en el caso de la muestra exfoliada con hidróxido de sodio, no presenta la línea de difracción en $2\theta = 13.1^\circ$.

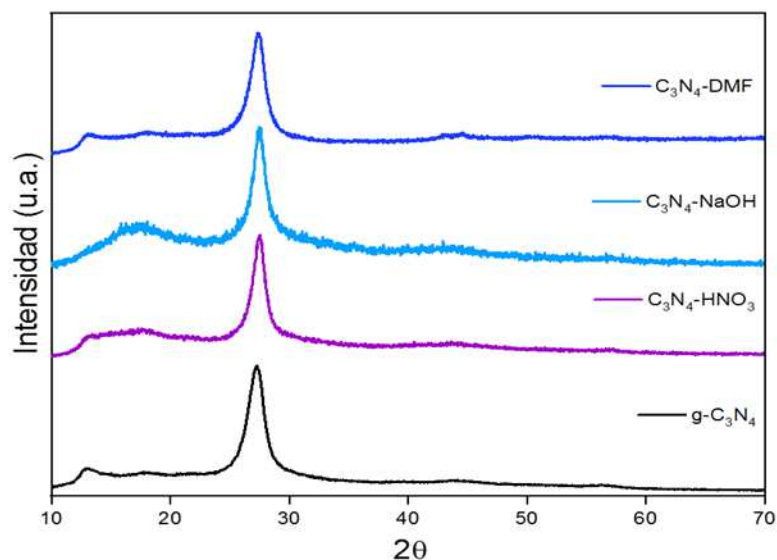


Figura 48. Difractogramas de las muestras exfoliadas con distintas soluciones mediante microondas.

3.3.1.1.2 Caracterización por FTIR

Para obtener más información sobre la transformación del g-C₃N₄ al ser exfoliado con los distintos solventes, se realizó un análisis de FT-IR. Los espectros de IR, se representan en la Figura 49, en estos también se incluye la muestra del g-C₃N₄ para realizar las respectivas comparaciones. Entre las bandas características del g-C₃N₄, se

puede mencionar la de 3147 cm^{-1} correspondiente a la vibración de N-H y 1625 cm^{-1} para grupos -NH_2 , la banda 1538 cm^{-1} es característica de los enlaces C-N y la banda más representativa es de la triazina, la cual aparece en 803 cm^{-1} . En términos generales, todas las muestras presentan estas bandas a excepción de la muestra de $\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH}$, la cual presenta una disminución de la banda característica de los grupos amino (1625 cm^{-1}). Al disminuir esta banda en la muestra $\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH}$, se puede atribuir a que la materia orgánica remanente de la policondensación del g- C_3N_4 , reaccionó con la solución de hidróxido de sodio. Adicionalmente, esta materia orgánica se encuentra entre los planos del g- C_3N_4 ; idealmente este material presentaría sus capas lineales, sin embargo, estos planos en realidad presentan cierta “ondulación”, es por eso que al reaccionar la materia orgánica se descompone gran parte de las capas interplanares y desaparece el pico en el difractograma, tal como se aprecia con la muestra $\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH}$ (Ver Figura 48). Este fenómeno de la disminución de la línea de difracción correspondiente al plano (100) del g- C_3N_4 ha sido observado también en la síntesis de nanoláminas de este material, atribuyendo esta disminución a la reducción del tamaño del plano de las capas [184].

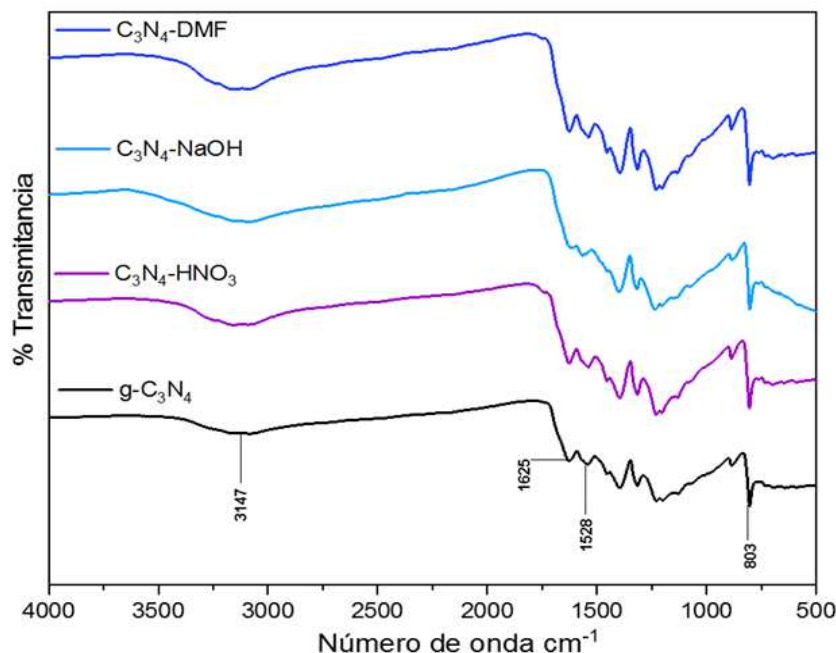


Figura 49. Espectros de FT-IR de las muestras exfoliadas de g-C₃N₄ con los distintos solventes.

3.3.1.1.3 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de las muestras exfoliadas se puede apreciar en la Figura 50, se incluye nuevamente la micrografía del g-C₃N₄, para fines comparativos. Como se había discutido previamente en la sección 3.1.3, el g-C₃N₄ presenta una morfología de láminas apiladas con algunas partículas irregulares (Figura 50a). Al realizar la exfoliación, se pueden distinguir distintas variaciones en la morfología. La exfoliación con hidróxido de sodio, resultó en una morfología de láminas más delgadas y se aprecia una superficie más expuesta, aún y que las láminas se siguen observando apiladas (Ver Figura 50b). La Figura 50c corresponde a la micrografía de la muestra exfoliada con ácido nítrico, en la cual se aprecia que la morfología es más representativa de la forma de hojuelas apiladas, en cambio la muestra exfoliada con DMF (Figura 50d) son partículas irregulares y no homogéneas, pero más pequeñas que la muestra de g-C₃N₄.

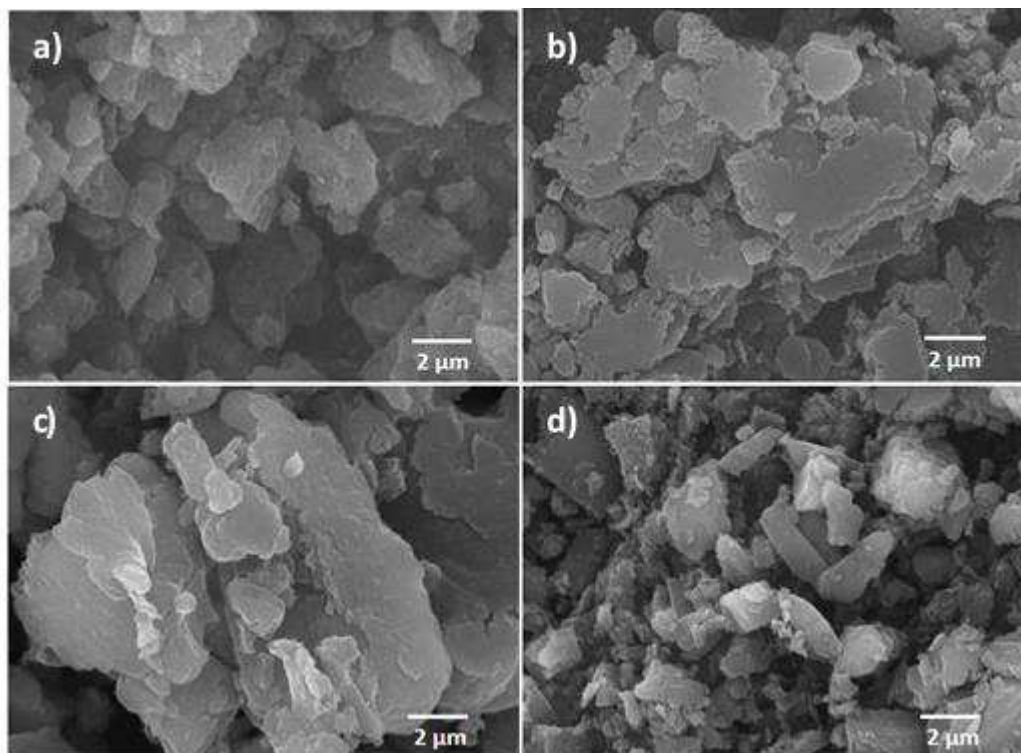


Figura 50. Micrografías de: a) g-C₃N₄, b) C₃N₄-NaOH, c) C₃N₄-HNO₃ y d) C₃N₄-DMF.

3.3.1.1.4 Caracterización de las propiedades ópticas. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y fotoluminiscencia (PL)

Se obtuvieron los espectros de absorción de los polvos exfoliados, para observar alguna diferencia en los patrones de absorción. Dichos espectros se muestran en la Figura 51. De estos espectros, se pudo observar que el polvo exfoliado con NaOH, presenta un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores. En cambio, el polvo exfoliado con HNO₃ presenta un desplazamiento a longitudes de onda menores.

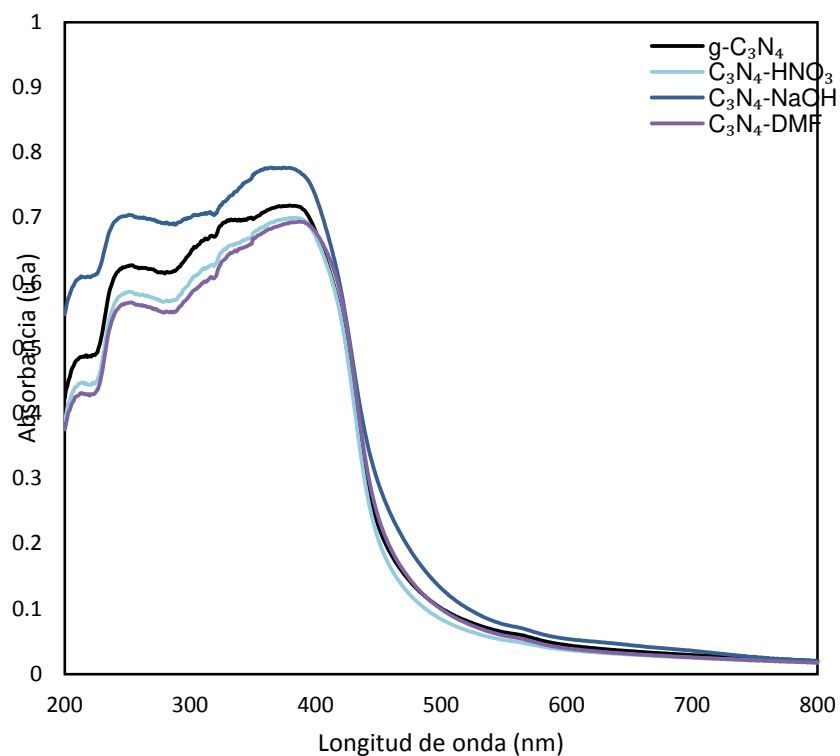


Figura 51. Espectros de absorción de los polvos exfoliados, por espectroscopía de reflectancia difusa.

Para determinar si los desplazamientos observados en los espectros, afectan considerablemente el band gap, se realizó el procedimiento descrito en la sección 2.2.4. En la Tabla 8, se reportan los valores obtenidos del E_g . Como se puede observar, los valores de E_g son similares, por lo que no hubo un cambio significativo en los valores de E_g , para los polvos exfoliados.

Tabla 8. Valores de E_g de los polvos exfoliados.

Material	E_g (eV)
g- C_3N_4	2.8
C_3N_4 -HNO ₃	2.8
C_3N_4 -NaOH	2.7
C_3N_4 -DMF	2.8

En el apartado 3.1.6, se discutió sobre las transiciones electrónicas, que es posible observar en el espectro de fotoluminiscencia del g- C_3N_4 . Dichas transiciones influyen en las propiedades ópticas del material y por lo tanto en el comportamiento del material al ser irradiado con luz. Para observar si los polvos de g- C_3N_4 , al ser exfoliados se modifica alguna de las propiedades ópticas, dichas muestras fueron analizadas por espectroscopia de fotoluminiscencia. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 52.

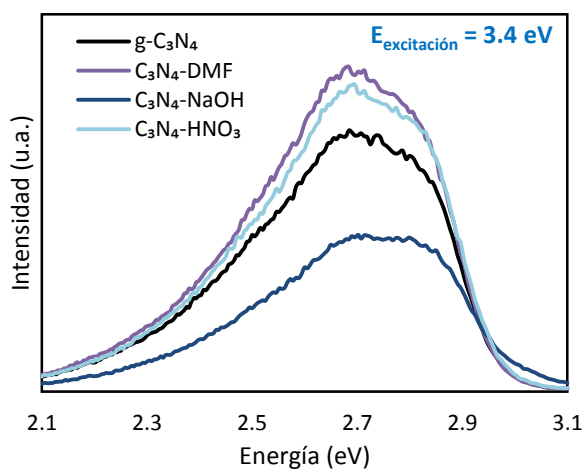


Figura 52. Espectros de fotoluminiscencia de los polvos exfoliados con distintos solventes.

Como se discutió anteriormente, el g-C₃N₄ se compone de diferentes transiciones (ver apartado 3.1.6) debido a los enlaces que lo componen. La transición principal del g-C₃N₄, se observa en ≈ 2.7 eV, que corresponde a una transición σ^* -LP. Las muestras exfoliadas con HNO₃ y DMF, presentan dicha transición; y como se aprecia en la Figura 52, la intensidad es mayor. Esto nos indica que existe una mayor transición de electrones debido a los enlaces C-N. Este ligero aumento de la señal de fotoluminiscencia se puede atribuir, al cambio en el tamaño de partícula del g-C₃N₄. La exfoliación cambio el tamaño de partícula del g-C₃N₄ (Ver Figura 50), al tener un menor tamaño de partícula representa una mayor probabilidad de transición σ^* -LP.

Por otro lado, la muestra exfoliada con NaOH, presenta una disminución en la intensidad de la señal de fotoluminiscencia y un desplazamiento hacia la derecha, lo cual puede ser indicativo de que ocurren simultáneamente las transiciones σ^* -LP y π^* - π . En este caso se puede atribuir la diferencia de transiciones, ya que, al exfoliar el nitruro de carbono con hidróxido de sodio, se ha modificado parte de la estructura principal del g-C₃N₄, estas ligeras modificaciones se pueden observar en la caracterización por difracción de rayos x (Figura 48) y FT-IR (Figura 49).

3.3.1.2 Pruebas fotocatalíticas

Las muestras exfoliadas fueron probadas para observar si existe un cambio en la actividad fotocatalítica después del tratamiento químico asistido por microondas.

3.3.1.2.1 Degradación de compuestos orgánicos

En la Figura 53, se muestran las cinéticas de degradación de la ciprofloxacina utilizando las muestras exfoliadas. De manera general las muestras exfoliadas presentan un incremento para la degradación de la ciprofloxacina, de las cuales sobresale la muestra exfoliada con ácido nítrico obteniendo valores de degradación mayores que el KBiO_3 (Ver sección 3.2.1) y la muestra con menor degradación, dentro de las muestras exfoliadas, es la exfoliada con hidróxido de sodio. Esto puede indicar que la superficie del material se modificó de tal manera que permitió una mejor interacción molécula-catalizador (muestra $\text{C}_3\text{N}_4\text{-HNO}_3$) o perjudicó dichas interacciones como en el caso de la muestra $\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH}$.

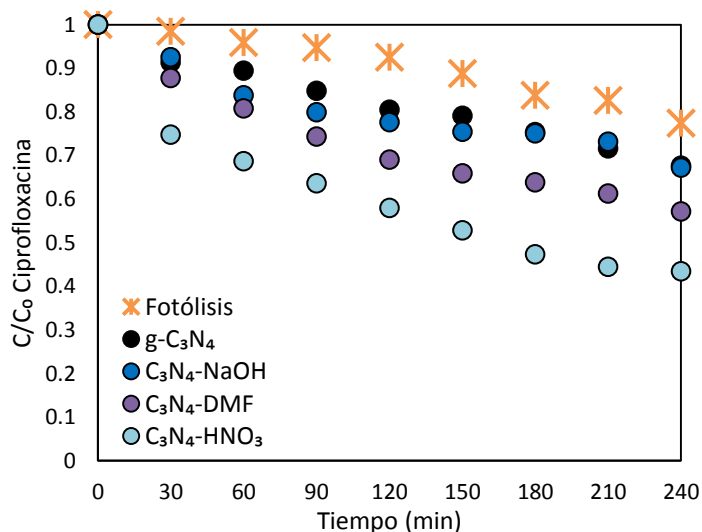


Figura 53. Cinéticas de degradación de ciprofloxacina utilizando las muestras exfoliadas con ($\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH}$), ácido nítrico ($\text{C}_3\text{N}_4\text{-HNO}_3$) y N,N -dimetilformamida ($\text{C}_3\text{N}_4\text{-DMF}$).

3.3.1.2.2 Pruebas de producción de hidrógeno

La gráfica con las cinéticas de producción de hidrógeno, se muestra en la Figura 54. Al igual que las pruebas de degradación las muestras exfoliadas presentan una mejor actividad fotocatalítica. Pero, en el caso particular de las pruebas de producción de hidrógeno, la muestra que presenta mayor actividad es la exfoliada con DMF, y las muestras exfoliadas con ácido nítrico e hidróxido de sodio tienen una actividad similar en la producción de hidrógeno, sin embargo, dicha producción de hidrógeno es tres veces mayor que la producción del nitruro de carbono sin exfoliar.

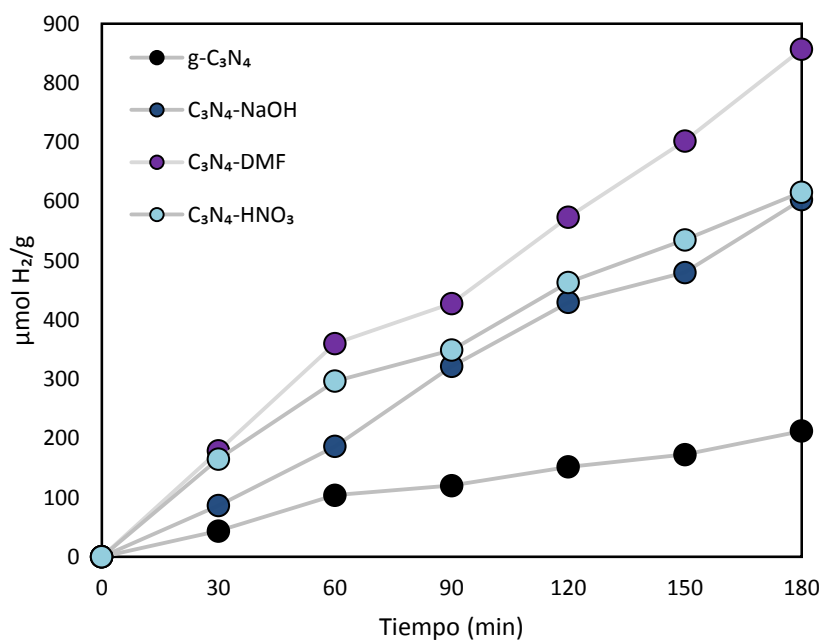


Figura 54. Cinéticas de producción de hidrógeno utilizando las muestras exfoliadas con hidróxido de sodio (C₃N₄-NaOH), ácido nítrico (C₃N₄-HNO₃) y N,N-dimetilformamida (C₃N₄-DMF).

Se puede conjeturar, sobre la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno de la muestra exfoliada con DMF; al exfoliar el nitruro de carbono con DMF, este es un solvente orgánico, al tener esta naturaleza orgánica, pudieron quedar ciertas impurezas del mismo solvente al reaccionar con la superficie del g-C₃N₄. Se puede decir que el nitruro de carbono se funcionalizó con los grupos principales de DMF. Estas impurezas (o funcionalización) pueden estar actuando como agentes de sacrificio, por lo cual la producción de hidrógeno será mayor en comparación con las otras muestras exfoliadas.

3.3.1.2.3 Síntesis de compuestos de valor agregado

Las cinéticas de la oxidación parcial del alcohol anisilo con todos los materiales, se encuentran en la Figura 55. De manera general las muestras exfoliadas presentan menor actividad para la transformación del alcohol anisilo comparando con la muestra de g-C₃N₄, dentro de las muestras exfoliadas, la que mejor actividad presenta para este tipo de reacción es la exfoliada con hidróxido de sodio.

Otro punto que se puede observar de las gráficas es las interacciones de la superficie del material con la molécula orgánica; es decir la adsorción y desorción de la molécula orgánica en la superficie del fotocatalizador. Las muestras C₃N₄-HNO₃ y C₃N₄-DMF presentan una adsorción, pero al encender la lámpara la molécula se desadsorbe, esto se aprecia en la gráfica en el minuto 0 al minuto 30. Pudiendo ser un indicador de

la baja actividad de estas muestras, ya que las muestras $g\text{-C}_3\text{N}_4$ y $\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH}$ no presentan este fenómeno.

También cabe recordar que las interacciones de la superficie del material con la molécula son un factor importante para llevar a cabo el proceso fotocatalítico.

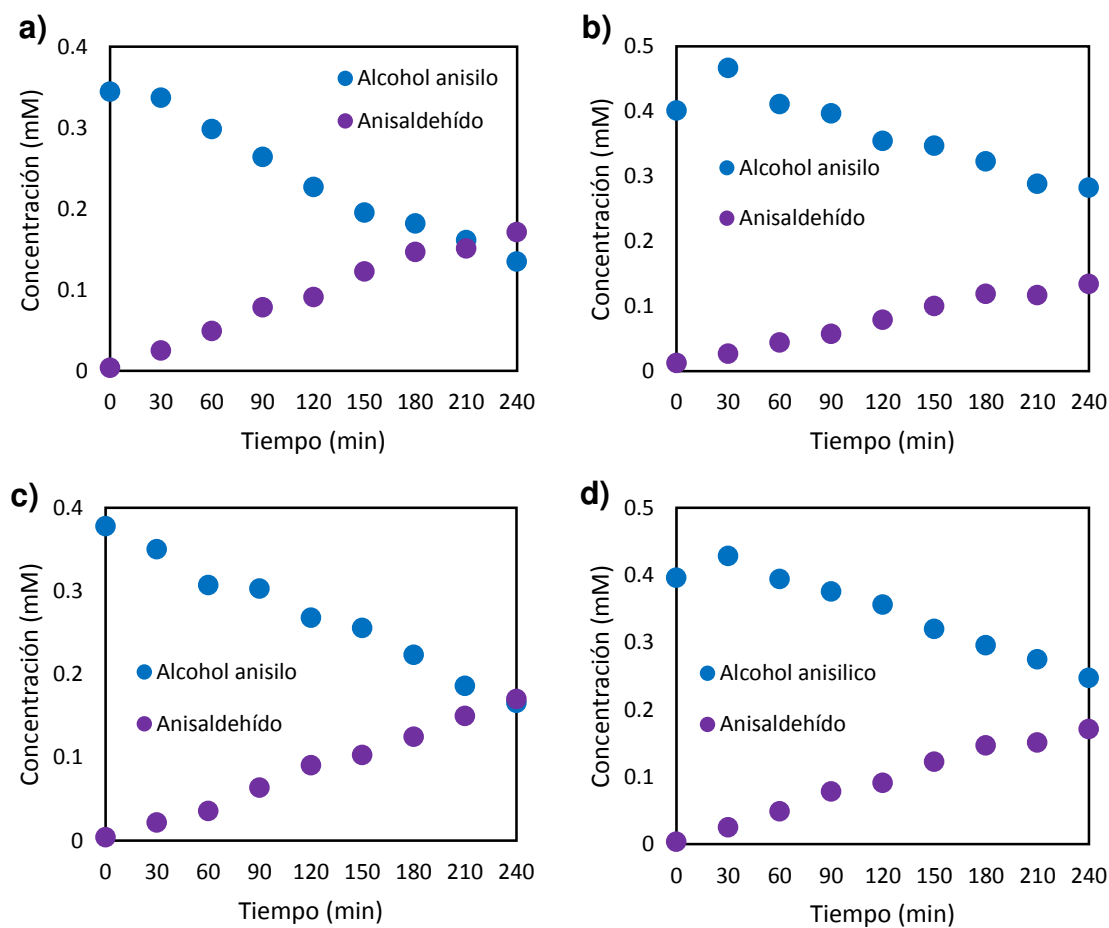


Figura 55. Cinéticas de conversión del alcohol anisilo y producción de anisaldehído con: a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$, b) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-HNO}_3$, c) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-NaOH}$ y d) $\text{C}_3\text{N}_4\text{-DMF}$

Como se mencionó anteriormente la selectividad que se presenta en este tipo de reacciones son un parámetro importante. Por ello, en la Figura 56 se realiza una comparación del porcentaje de la conversión del alcohol y la selectividad para la producción del anisaldehído con cada una de las muestras. Efectivamente la muestra g- C_3N_4 , es la que presenta mayor conversión del alcohol, sin embargo, la muestra C_3N_4 -DMF presenta una mayor selectividad de hasta 70%, esto es un buen parámetro para este tipo de reacciones ya que garantiza que la mayor parte de alcohol que está reaccionando pasa en su mayoría a anisaldehído.

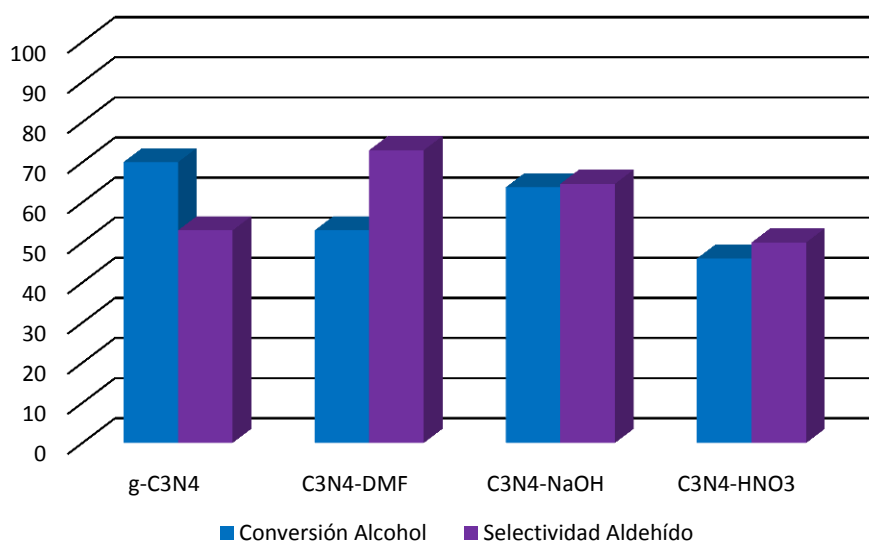


Figura 56. Porcentaje de conversión de alcohol y selectividad al anisaldehído al término de las cuatro horas de reacción.

3.3.2 Síntesis de KBiO_3 por hidrotermal y sonoquímica

Se modificaron las propiedades del KBiO_3 , buscando mejorar su desempeño fotocatalítico, la manera de modificar este material fue obteniéndolo por dos métodos de síntesis diferentes. Los métodos de síntesis que se seleccionaron fueron hidrotermal y sonoquímica, ya que son métodos de química suave que favorecen la obtención del material a bajas temperaturas y modifican su morfología y disminuyen su tamaño de partícula; propiedades que pueden favorecer la actividad fotocatalítica del material.

3.3.2.1 Caracterización de KBiO_3 por hidrotermal y sonoquímica

Al igual que la modificación que se realizó para el nitruro de carbono, mediante la exfoliación química utilizando diferentes solventes con el objetivo de modificar sus propiedades fisicoquímicas e incrementar las fotocatalíticas, también se buscó realizar algo semejante con el bismutato de potasio, para modificar sus propiedades buscando mejorar su actividad fotocatalítica. Por ello, se llevó a cabo la caracterización correspondiente de los polvos obtenidos mediante los métodos de síntesis hidrotermal y sonoquímica.

3.3.2.1.1 Caracterización por difracción de rayos x

En la Figura 57 se representan los difractogramas obtenidos de los polvos de KBiO_3 obtenidos por los diferentes métodos de síntesis. Todos los picos pueden ser

indexados a los del patrón de KBiO_3 JCPDS 00-047-0879, indicando que cristaliza en una estructura cúbica, sin la presencia de otra fase o impurezas.

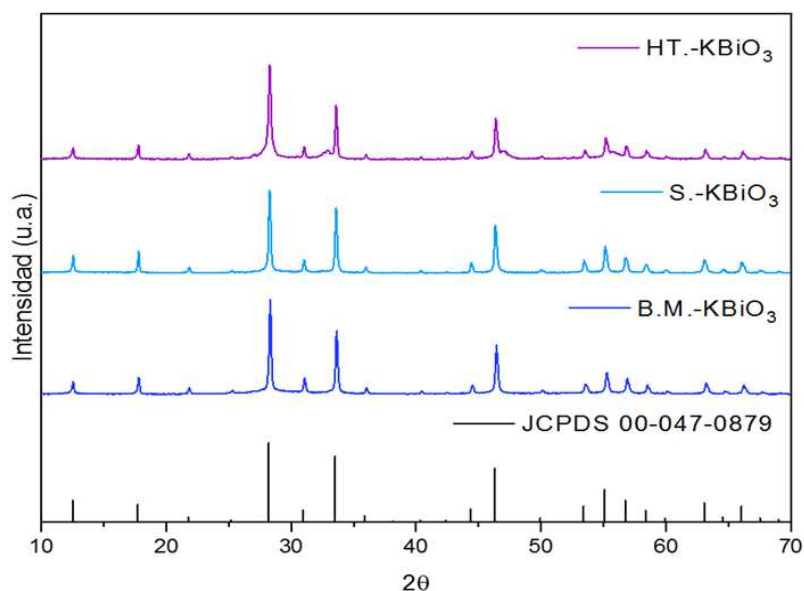


Figura 57. Difractogramas de KBiO_3 sintetizado por el método de Brauer modificado (B.M.), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT)

3.3.2.1.2 Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB)

Los análisis de MEB muestran que los polvos de KBiO_3 obtenidos por sonoquímica, presentan una morfología tipo esferas, con mayor uniformidad y un diámetro de 200 a 600 nm (Ver Figura 58b), con este método de síntesis se logró una mayor uniformidad y una disminución del tamaño de partícula del material. En cambio, la muestra obtenida por el método de hidrotermal exhibe una morfología tipo hojuelas, el cual puede ser atribuible a la presión generada dentro del reactor de hidrotermal, tal como se aprecia en la Figura 58c. Tal como se esperaba, con los métodos de síntesis

alternos fue posible modificar la morfología y el tamaño de partícula del KBiO_3 , ya que en comparación con el KBiO_3 obtenido por Brauer modificado se obtiene partículas de mayor tamaño y no se observa una homogeneidad entre las partículas (Ver Figura 58a)

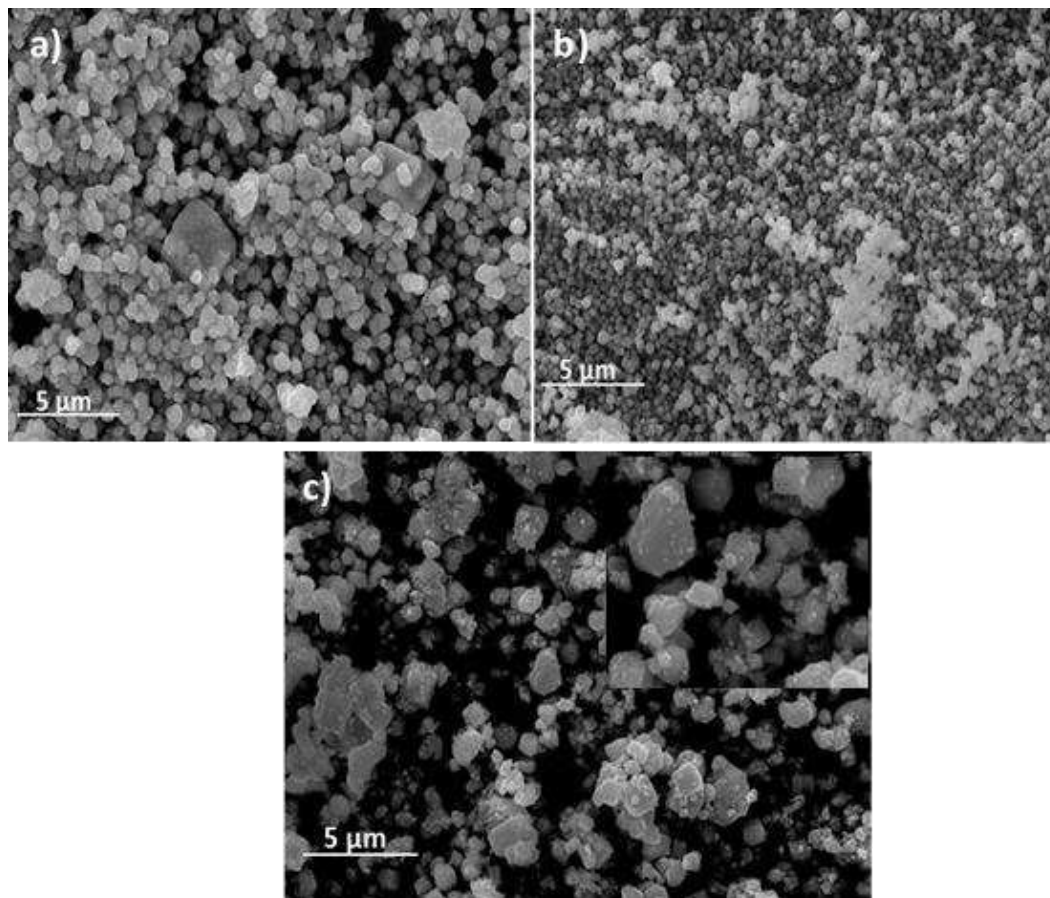


Figura 58. Micrografías de los polvos de KBiO_3 obtenidos por a) Brauer modificado, b) sonoquímica, c) Hidrotermal

3.3.2.1.3 Caracterización de las propiedades ópticas. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y fotoluminiscencia (PL)

Las propiedades ópticas de los materiales se determinaron para determinar algún cambio al obtener el material por los métodos de síntesis propuestos. En la Figura 59, se presentan los espectros de absorción de los polvos obtenidos. Tal como se

aprecia en la figura, existe una ligera variación en los espectros de absorción, los cuales están correlacionados con las diferentes tonalidades que se obtuvieron con los otros métodos de síntesis. A grandes rasgos, los polvos obtenidos por Brauer modificado presentan una tonalidad rojiza, los polvos obtenidos por sonoquímica un color naranja y, los polvos por hidrotermal una coloración café. Dichas tonalidades están relacionadas con los espectros obtenidos.

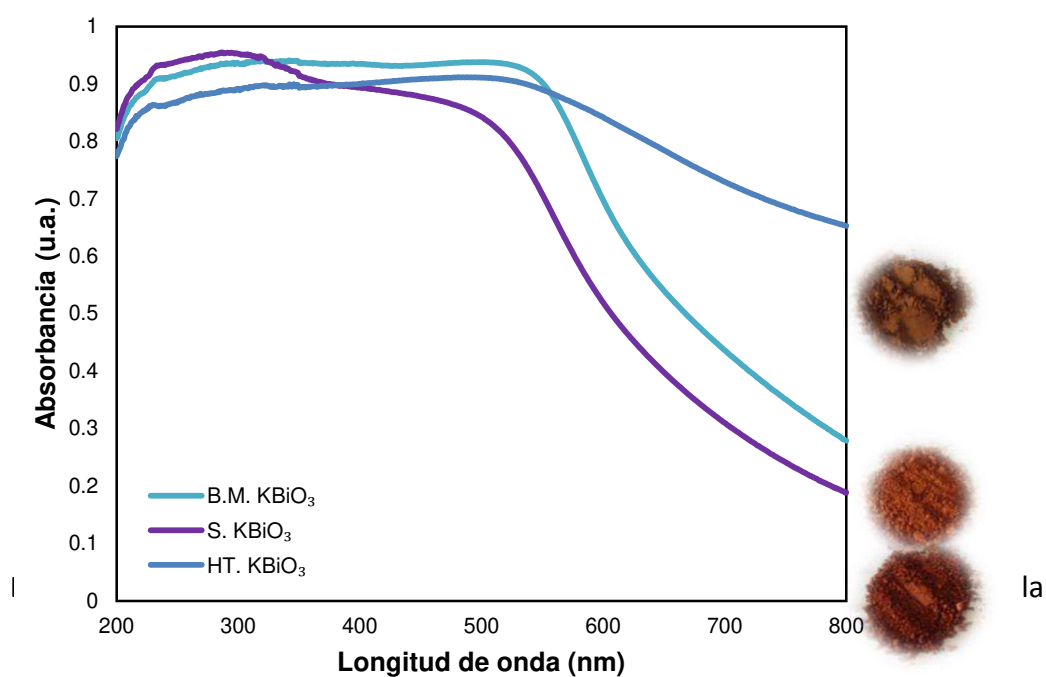


Figura 59. Espectros de absorción del bismutato de potasio obtenido por Brauer modificado (B.M.), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT).

Tabla 9 se presentan los valores obtenidos de E_g , obtenidos de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.2.4. Como se puede observar no existe un cambio significativo en los valores E_g , los cuales indican que el material puede activarse dentro del espectro visible.

Tabla 9. Valores de E_g , obtenidos para el KBiO_3 con diferentes métodos de síntesis.

Muestra	E_g (eV)
B.M. KBiO_3	2.2
S. KBiO_3	2.3
HT. KBiO_3	2.3

Para la caracterización de los nuevos polvos obtenidos de KBiO_3 , por espectroscopía de fotoluminiscencia, se utilizó una energía de excitación de 4.1 eV. Dicha energía, es la necesaria para observar una señal en el KBiO_3 , tal como se discutió en el apartado 3.1.6. Sin embargo, en los polvos obtenidos por los métodos de hidrotermal y sonoquímica, no se observa señal alguna (Ver Figura 60). Como se discutió previamente, el KBiO_3 , presenta un band-gap indirecto, por lo que observar las transiciones de electrones que pueden presentar el fenómeno de luminiscencia, es algo complicado. Sin embargo, en la muestra obtenida por Brauer modificado se aprecia una ligera transición (recordando que los slits del equipo estuvieron al máximo). Esto se puede atribuir a los posibles defectos de red que se pudieran obtener al obtener el material por los métodos alternos y por ello se observa un ligero cambio en la tonalidad de los polvos, repercutiendo en los espectros de absorción (Ver Figura 59). Esto resulta interesante, y tal como se propuso previamente, es necesario una caracterización de fotoluminiscencia a diferentes temperaturas, para obtener más información acerca de las propiedades ópticas del bismutato de potasio.

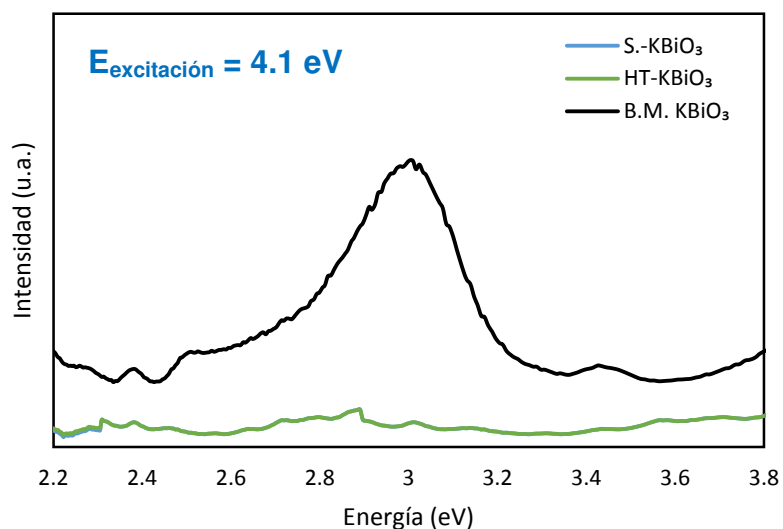


Figura 60. Espectros de fotoluminiscencia del KBiO_3 obtenido por Brauer modificado (B.M. KBiO_3), hidrotermal (HT- KBiO_3) y sonoquímica (S.- KBiO_3).

3.3.2.2 Pruebas Fotocatalíticas

Al cambiar las propiedades morfológicas se evaluaron las propiedades fotocatalíticas para correlacionar el cambio en la morfología con las propiedades fotocatalíticas.

3.3.2.2.1 Degradación de compuestos orgánicos

Para conocer las propiedades fotocatalíticas de degradación del KBiO_3 al ser preparado por otros métodos de síntesis, se utilizó nuevamente ciprofloxacina como modelo de molécula contaminante. En la Figura 61, se muestran las cinéticas obtenidas de la degradación de la ciprofloxacina. De la gráfica se puede observar que la ciprofloxacina se degradó un 67% con el KBiO_3 obtenido por hidrotermal. Y el material

con menor actividad fotocatalítica, fue el que se obtuvo por el método de Brauer modificado, observándose una influencia de la morfología para la degradación de la molécula de ciprofloxacina.

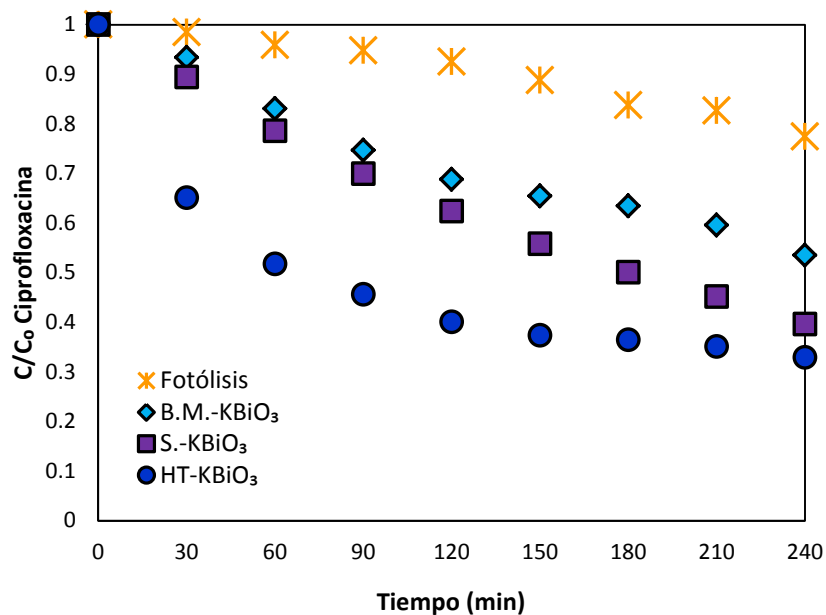


Figura 61. Cinéticas de degradación de ciprofloxacina por KBiO₃ sintetizado por los diferentes métodos.

Adicional a la influencia de la morfología en la degradación de ciprofloxacina, se observó cierta tendencia de las interacciones de la molécula con la superficie del material, dichas interacciones, como se ha mencionado previamente se pueden estipular al determinar la adsorción-desorción de la molécula en la superficie del material. En la Figura 62, se realizó una representación gráfica de lo que se discute. Esto también se ha

observado en las pruebas anteriores con el g-C₃N₄ exfoliado en las secciones 3.3.1.2.1 y 3.3.1.2.3.

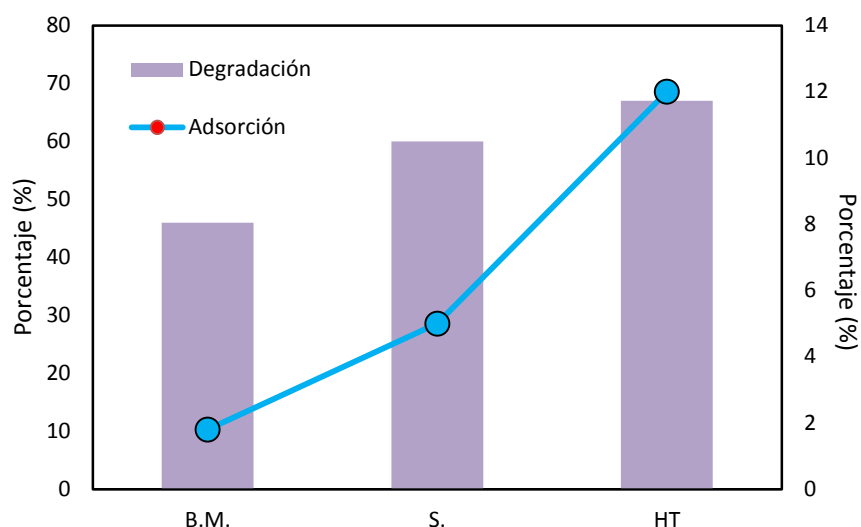


Figura 62. Porcentaje de degradación y adsorción de la molécula ciprofloxacina con el material KBiO₃ obtenido por Brauer modificado (B.M), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT).

3.3.2.2.2 Producción de hidrógeno

Los polvos obtenidos de KBiO₃ por los diferentes métodos de síntesis, también fueron probados para la producción de hidrógeno. En la sección 3.2.2, se mostraron los resultados de la producción de hidrógeno del KBiO₃ obtenido por Brauer modificado, como se discutió previamente el KBiO₃, no presenta buena actividad fotocatalítica de reducción, por sí solo. Esto mismo se ha observado con los polvos obtenidos por sonoquímica e hidrotermal. En la Figura 63, se representan las cinéticas de producción de hidrógeno utilizando los polvos de KBiO₃. Los polvos obtenidos por sonoquímica e

hidrotermal, presentan menor producción de hidrógeno. Para la producción de hidrógeno, no se observa una influencia de la morfología del material, como es el caso de la degradación de compuestos orgánicos. A pesar que ambas reacciones se llevan a cabo en la superficie del material, las reacciones de oxidación parecen estar condicionadas por la superficie del material.

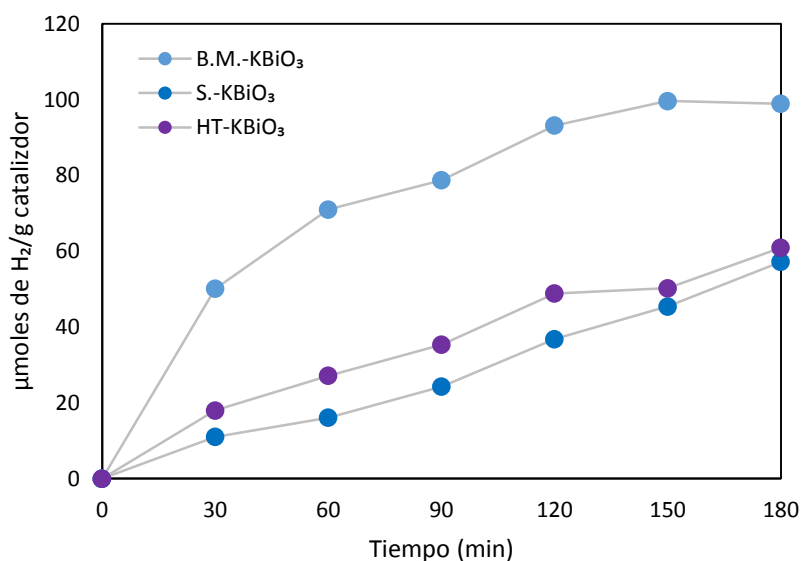


Figura 63. Producción de hidrógeno de los polvos de KBiO_3 , obtenidos por Brauer modificado (B.M.), sonoquímica (S) e hidrotermal (HT).

3.3.2.2.3 Síntesis de compuestos de valor agregado

En la sección 3.2.3 se reportaron las pruebas para la oxidación parcial del alcohol anisilo, en donde se observó que la actividad del KBiO_3 es casi nula. Esto puede atribuirse por la baja área superficial de este material y por ende no pueden llevarse a cabo las interacciones necesarias para ser selectivo a esta molécula. Por tal motivo, se

seleccionó la molécula de alcohol isopropílico, una molécula más pequeña, para efectuar las pruebas de síntesis de compuestos de valor agregado con el KBiO_3 . El alcohol isopropílico se transformará en acetona, esto se ilustra en la Figura 64

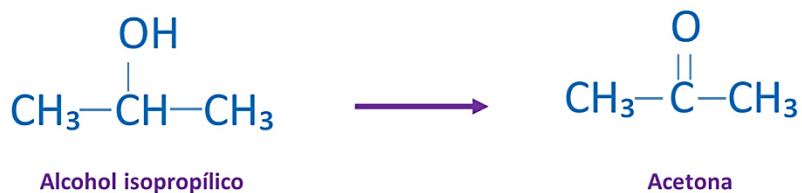


Figura 64. Conversión de un alcohol secundario (alcohol isopropílico) a una cetona (acetona).

En la Figura 65 se muestra el cambio en la concentración del alcohol isopropílico durante 4 h y la transformación a acetona. La muestra con mayor actividad fotocatalítica fue la obtenida por el método de hidrotermal seguida de la muestra de Brauer modificado y por último la muestra por sonoquímica.

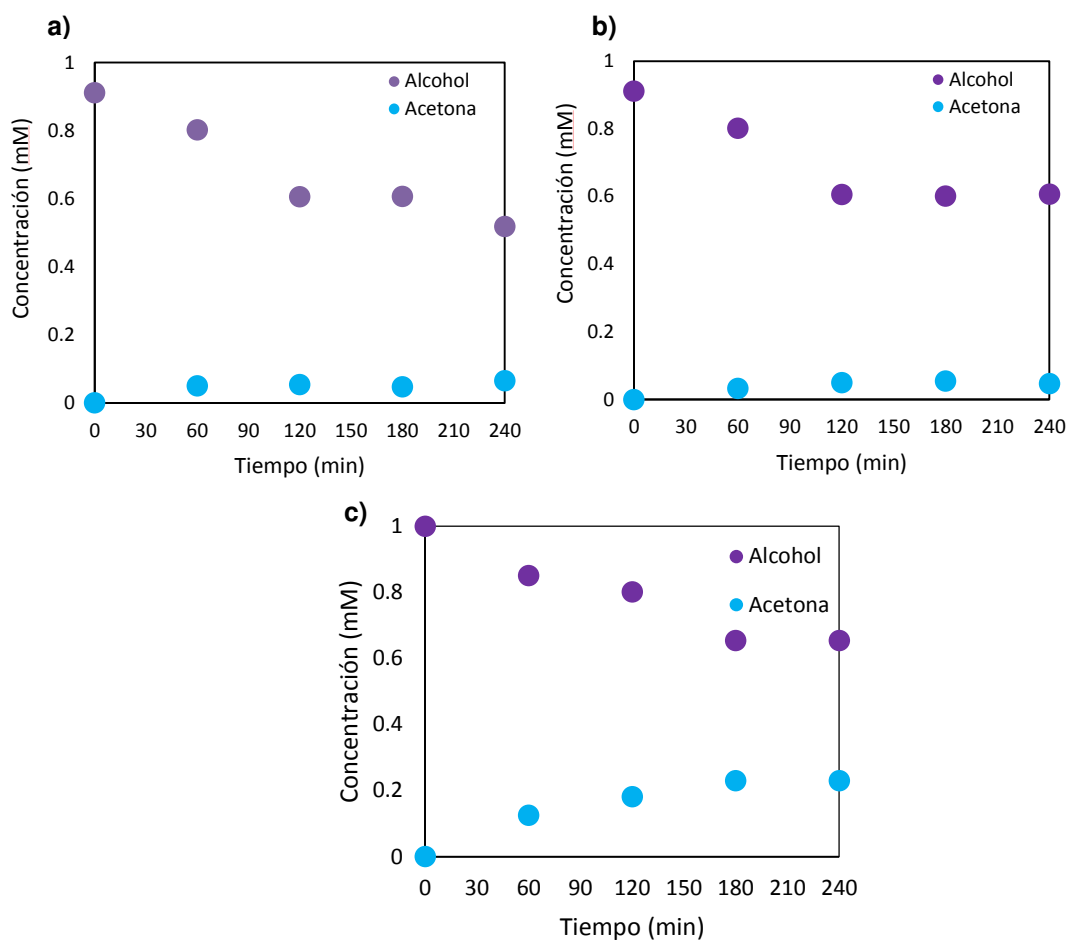


Figura 65. Cinéticas de conversión del alcohol isopropílico y producción de acetona con: a) KBiO₃ obtenido por Brauer modificado, b) KBiO₃ obtenido por sonoquímica y c) KBiO₃ obtenido por hidrotermal

Los resultados obtenidos de estas pruebas, no sigue el mismo patrón que la degradación de la ciprofloxacina, donde las dos muestras con mejor actividad fueron las obtenidas por sonoquímica e hidrotermal. En este caso se puede observar también una influencia de la morfología en la actividad fotocatalítica, ya que las muestras obtenidas por hidrotermal y el método de Brauer modificado presentan mayor tamaño de partícula. Igualmente, al observar la gráfica de la Figura 66, donde se representa el

porcentaje de conversión de alcohol y selectividad a la acetona, la muestra hidrotermal también es la que presenta mayor selectividad. De esta gráfica, además se puede concluir que al existir una cantidad considerable de conversión del alcohol isopropílico (todas las muestras presentan un porcentaje de conversión mayor a 40), pero no existe selectividad a la acetona, a excepción de la muestra por hidrotermal, con lo cual se puede concluir que está ocurriendo una completa oxidación de la molécula del alcohol, es decir puede convertirse a CO_2 y H_2O al utilizar las muestras de Brauer modificado y sonoquímica.

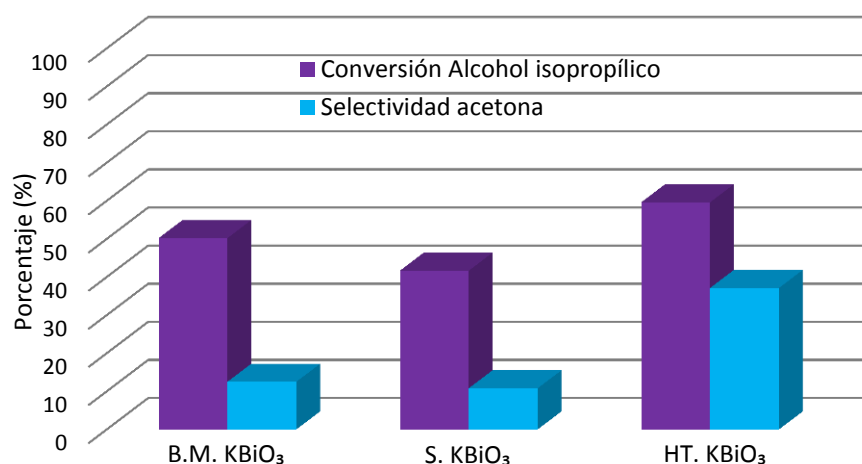


Figura 66. Porcentaje de conversión del alcohol isopropílico y selectividad a acetona con KBiO_3 obtenido por Brauer modificado, sonoquímica e hidrotermal.

3.3.3 Compositos con g-C₃N₄ exfoliado y KBiO₃ obtenido por métodos alternos de síntesis.

Para determinar si la exfoliación química del g-C₃N₄ y la obtención del KBiO₃ por distintos métodos de síntesis afecta la actividad fotocatalítica de los compositos. Dichos compositos, se obtuvieron de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.1.4 y se probaron para las distintas pruebas fotocatalíticas. Para fines prácticos se obtuvieron solo los compositos: 20KBO/80CN, 40KBO/60CN y 80KBO/20CN.

3.3.3.1 Degradación de compuestos orgánicos

Los compositos con los materiales modificados se probaron nuevamente para la degradación de la ciprofloxacina. Primeramente, se probó la combinación del g-C₃N₄ sin exfoliar con el KBiO₃ obtenido por hidrotermal, ya que el KBiO₃, obtenido por hidrotermal presentaba mayor actividad fotocatalítica que los polvos obtenidos por Brauer modificado y sonoquímica (Ver sección 3.3.2.2.1). Posteriormente se evaluaron los compositos de KBiO₃ por Brauer modificado con el g-C₃N₄ exfoliado con HNO₃, ya que esta muestra fue la que mejor resultados obtuvo al degradar la ciprofloxacina (Ver sección 3.3.1.2.1). Finalmente se probaron los compositos obtenidos con el C₃N₄ exfoliado con HNO₃ y el KBiO₃. Los resultados de la degradación de ciprofloxacina utilizando dichos compositos, se muestran en la Figura 67.

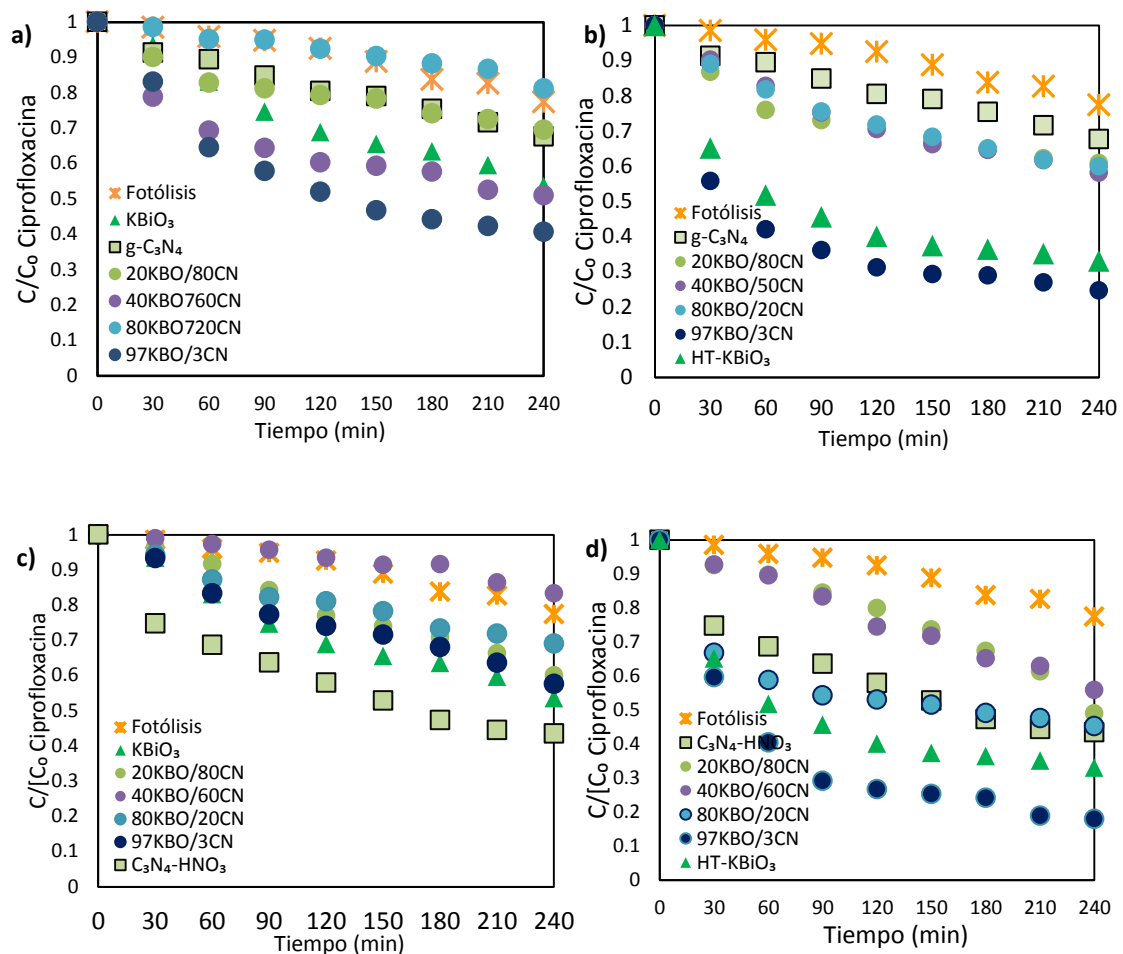


Figura 67. Cinéticas de degradación de ciprofloxacina con: a) composites de $KBiO_3$, obtenido por Brauer modificado y $g-C_3N_4$; b) composites de $KBiO_3$ obtenido por hidrotermal y $g-C_3N_4$; c) composites de $KBiO_3$ Obtenido por Brauer modificado y $g-C_3N_4$ exfoliado con HNO_3 ; d) composites de $KBiO_3$ obtenido por hidrotermal y $g-C_3N_4$ exfoliado con HNO_3 .

3.4 Discusiones generales parte A

A grandes rasgos se observa que, los materiales presentan buena sinergia para la producción de hidrógeno, ya que los compositos presentan mayor producción de hidrógeno que los materiales individuales, a excepción de los compositos que en su totalidad es KBiO_3 (90KBO/10CN, 95KBO/5CN, 97KBO/3CN y 99KBO/1CN). Este favorecimiento de la producción de hidrógeno se puede atribuir principalmente a las transiciones electrónicas que ocurren dentro de los compositos. Es bien sabido, cuando se obtienen dos materiales unidos por fuerzas electroestáticas, la alineación del nivel de Fermi se acopla en un punto intermedio. Un semiconductor con band gap indirecto presenta una menor recombinación de cargas, al presentar menor recombinación se espera que los electrones fotogenerados alcancen la superficie del semiconductor. En este caso los compositos de KBiO_3 y g- C_3N_4 , se ven favorecidos por el carácter reductor del nitruro de carbono y el band-gap indirecto del bismutato de potasio, adicionalmente la lámpara que se utiliza en el sistema juega un papel importante, ya que al utilizar una radiación de mayor energía, se obtendrían saltos de electrones a estados energéticos que se tienen en los compositos.

PARTE B

3.5 Óxido de Grafeno Reducido (OGR)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos del material óxido de grafeno reducido (OGR) y los compositos obtenidos de OGR y KBiO_3 .

Tal como se describió en la sección 2.1.3 el óxido de grafeno que se usó en el presente trabajo es comercial. Sin embargo, el óxido de grafeno debe de tener un tratamiento para reducir algunos de los grupos carbonilos que presenta (Ver Figura 68). Al disminuir dichos grupos funcionales del material se potencian las propiedades atribuidas al grafeno, tal como la conducción de electrones por toda la red bidimensional del material.

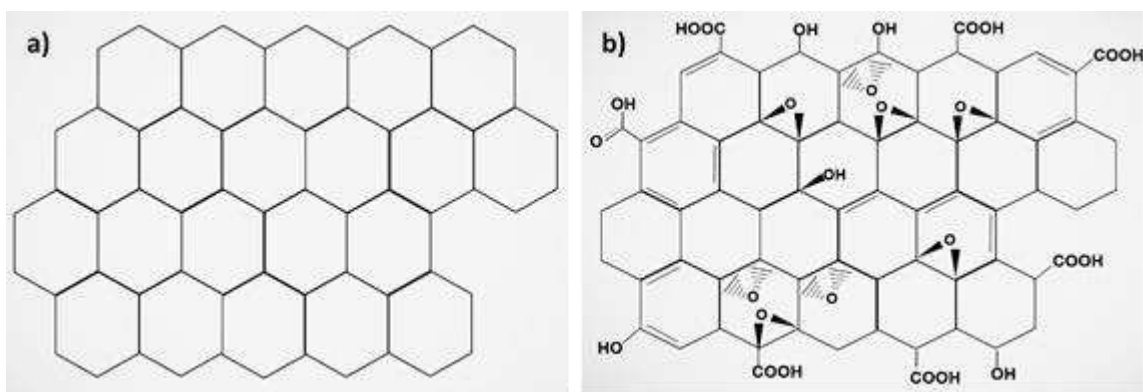


Figura 68. a) Representación teórica de la estructura del grafeno y b) Estructura del óxido de grafeno, la cual presenta grupos carbonilos.

3.5.1 Caracterización del OGR

El óxido de grafeno comercial, estaba en presentación de pasta, usando como solvente principal el etanol. Después de secar el etanol que contenía la pasta, el óxido de grafeno adquirió una textura plástica como se ve en la Figura 69a. Después de realizar el tratamiento con DMF bajo radiación de microondas, el óxido de grafeno adquirió una consistencia de polvo, tal como se observa en la Figura 69b, esto puede ser un indicador de que existe una modificación de las propiedades fisicoquímicas del OG, a partir de este momento denominaremos OGR al material obtenido después del tratamiento con DMF.

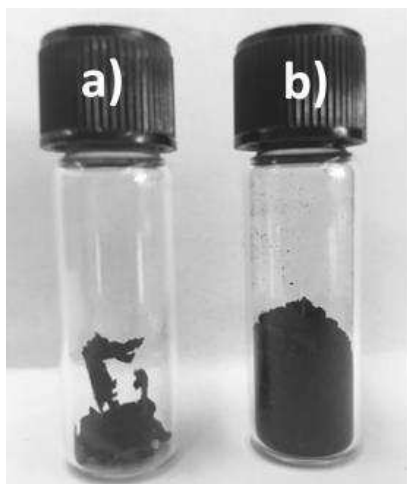


Figura 69. a) 100 mg de OG comercial después de la evaporación del etanol. b) 100 mg de OG después del tratamiento con DMF bajo radiación de microondas (OGR)

En la Figura 70 se muestra la micrografía del óxido de grafeno comercial y después del tratamiento con DMF. Donde se aprecia que la morfología del material se modifica; esta morfología de una especie de “sabana” es común en el OGR (Figura 38b), en cambio el OG presenta una morfología de escamas. Al observar este tipo de morfología del material comercial se asume que también se está exfoliando las entre capas del OG.

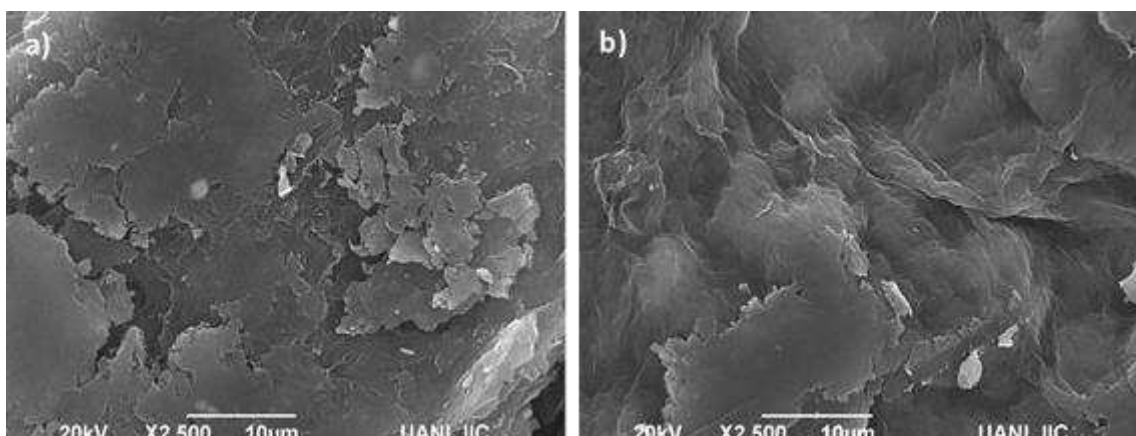


Figura 70. Micrografías de a) OG comercial y b) OG después del tratamiento con DMF.

Para confirmar que el tratamiento con microondas utilizando de solvente DMF, ayuda a reducir los grupos carbonilo del grafeno, se realizó un análisis de FTIR. En la Figura 71 se muestran los espectros obtenidos de la muestra del OG y la muestra posterior al tratamiento. En el espectro del grafeno se observa una banda en 1735 cm^{-1} , esta banda es representativa de las vibraciones C=O adicionalmente se observa otra banda representativa del doble enlace carbono-carbono en 1622 cm^{-1} . Después del tratamiento en el espectro de la muestra de OG se modifica, presentando solo la banda de 1622 cm^{-1} . La disminución de la banda en 1735 cm^{-1} , es un indicativo que los grupos

carbonilo (C=O) disminuyeron, dejando en mayor proporción los enlaces del tipo doble enlace carbono-carbono.

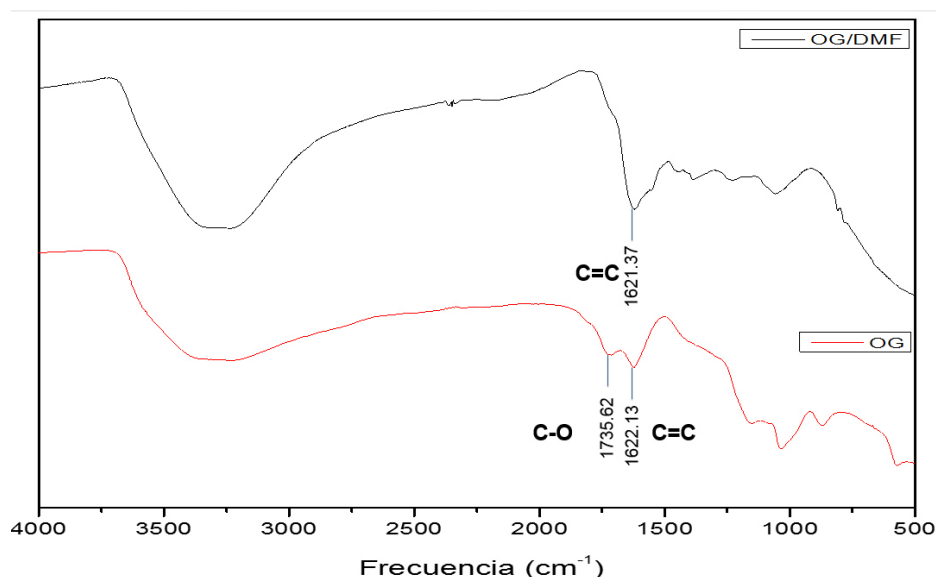


Figura 71. Espectros de IR de la muestra de óxido de grafeno (OG) y de la muestra post-tratamiento con DMF (OGR).

3.5.2 *Composito KBiO₃/OGR*

Para la obtención de los compositos de KBiO₃/OGR, se procedió de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.1.4. En este caso, se obtuvieron las siguientes relaciones de los compositos: 99%KBiO₃/1%OGR, 95%KBiO₃/5%OGR y 90%KBiO₃/10%OGR. Cuando la relación de OGR aumentaba, los polvos presentaban una tonalidad más oscura como se aprecia en la Figura 72.

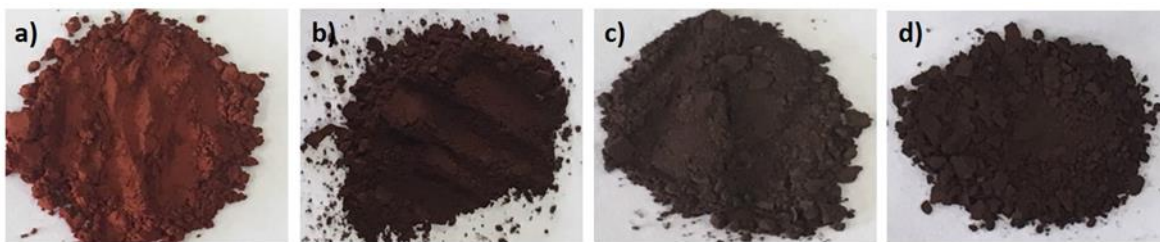


Figura 72. Tonalidades de los polvos obtenidos: a) KBiO_3 , b) 99% KBiO_3 /1%OGR, c) 95% KBiO_3 /5%OGR, d) 90% KBiO_3 /10%OGR.

3.5.2.1 Caracterización compuesto KBiO_3 /OGR

Como se había mostrado en los apartados 3.1.1 y 3.4.1, el KBiO_3 presenta una morfología semi-cubos, en cambio el OGR presenta una morfología tipo de láminas ultra-delgadas. Cuando se obtienen los compositos con estos materiales, es algo difícil de ubicar el OGR, debido a su morfología. Sin embargo, en algunas zonas fue posible observar el OGR. En la Figura 73 se muestran las micrografías de cada uno de los compositos obtenidos. Se puede concluir que el OGR cubre al KBiO_3 y en porcentajes mayores, se observa una buena adhesión en la superficie. Para corroborar que efectivamente, el OGR está en el composito, se realizó un análisis de EDS, con el cual se corrobora con la presencia del elemento carbono (Ver Figura 42)

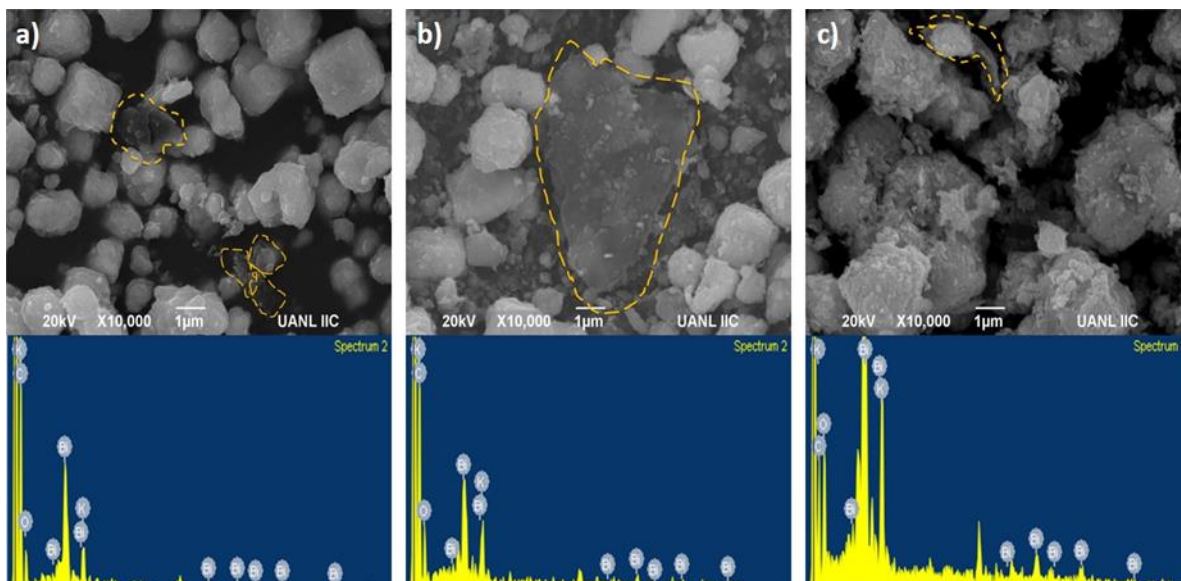


Figura 73. Micrografía y análisis de EDS del compuesto a) 99% KBiO_3 /1%OGR, c) 95% KBiO_3 /5%OGR, d) 90% KBiO_3 /10%OGR.

Para caracterizar las propiedades ópticas de los composites, se obtuvieron los espectros de absorción de los composites; como se esperaba, al aumentar la cantidad de OGR en la muestra, el material tendía a comportarse como un material oscuro (absorción completa de la luz), como se observa en la Figura 74. Este comportamiento frente a la luz, repercutió en el cálculo del band gap, dichos valores eran menores al band-gap del KBiO_3 (1.8 eV). Los valores obtenidos de los composites 99KBO/1OGR, 95% KBiO_3 /5%OGR, 90% KBiO_3 /10%OGR fueron 1.7, 1.6 y 1.5, respectivamente. Sin embargo, hay que cuestionar estos valores de band-gap, debido a que en los gráficos de Tauc, no se mostraban curvas con una pendiente pronunciada, adicional a esto cuando se tiene un material oscuro, es difícil calcular el band-gap mediante métodos ópticos.

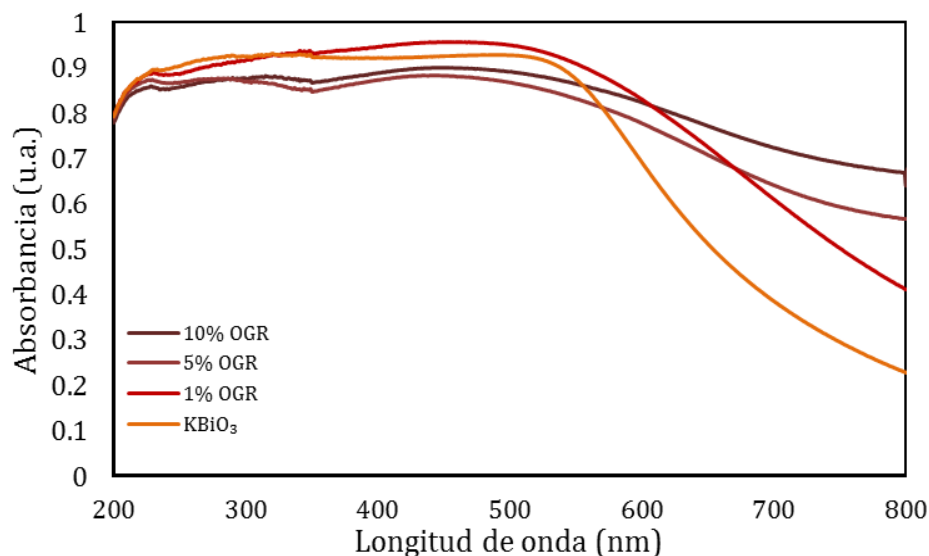


Figura 74. Espectros de absorbancia de los polvos obtenidos de KBiO_3 y OGR, con diferentes relaciones de OGR.

Adicionalmente se realizaron pruebas de fotoluminiscencia para observar el efecto de la adición del OGR en el KBiO_3 , en las propiedades ópticas. Primeramente, se analizó pos si solo el KBiO_3 , incidiendo energía alrededor de 2 eV, debido a que es una energía mayor que el valor de 1.8 eV, correspondiente al band gap, pero no fue posible observar emisiones con esta energía. Cuando el material fue incidido con una energía equivalente a 4 eV, el material presentaba una emisión en 3 eV, esta energía es mucho mayor que la energía del band-gap, pero nos habla sobre las transiciones que está sufriendo el material, ya que se debe recordar cómo se mencionó en el apartado 3.1.1, en la Figura 16b, el KBiO_3 presenta un band gap indirecto, por lo tanto requerirá más energía por el cambio de momentum para realizar la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Adicional a esto, se puede observar que el KBiO_3 presenta diferentes ban-gaps, estos band-gaps pueden actuar como estados

intermedios de excitación del material, ya que no se realizaría un cambio de momentum; con esto se puede explicar porque el material presenta una emisión en 3 eV.

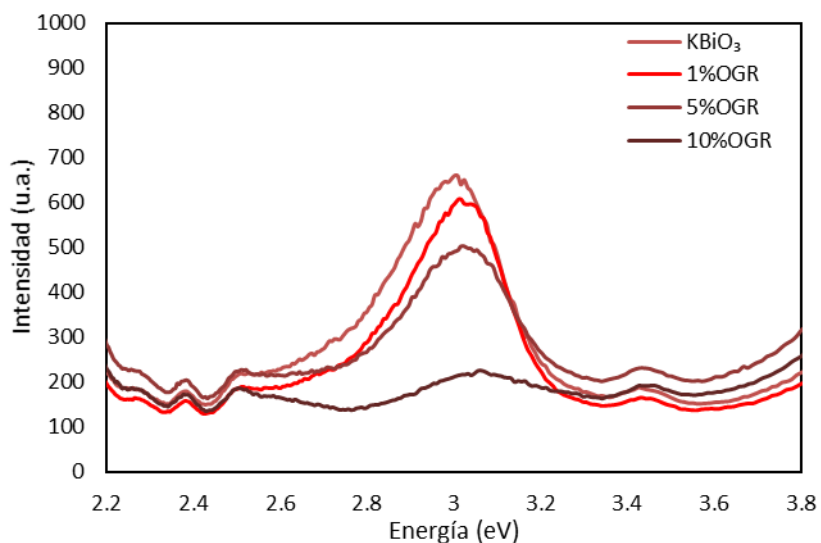


Figura 75. Fotoluminiscencia de los polvos obtenidos, utilizando una energía de excitación de 4eV.

Cuando se adiciona el OGR al KBiO₃, presenta una tendencia a disminuir la emisión. Esto quiere decir que los electrones excitados del KBiO₃, pasan a un estado intermedio en las bandas del OGR, es decir el OGR actúa como receptor de los electrones excitados.

3.5.2.2 Propiedades fotocatalíticas del composito KBiO₃/OGR

En la Figura 76a, se muestran las cinéticas de degradación de la ciprofloxacina usando cada uno de los compositos obtenidos de KBiO₃ y OGR. Al observar las

cinéticas, se puede decir que la actividad fotocatalítica disminuye cuando el OGR, está presente. Sin embargo, no presenta una formación de complejos como sucede con los compositos de KBiO_3/OGR . Como se había discutido anteriormente, la afinidad de la molécula orgánica con la superficie del catalizador, juega un rol importante, en este particular caso se observa que al aumentar la cantidad de OGR, la adsorción de la ciprofloxacina aumenta (Figura 45b), pero no la actividad fotocatalítica. Esto nos puede llevar a la conclusión que, como se mencionó en el apartado anterior, el OGR está actuando como una trampa de electrones captando la mayor parte de los electrones excitados. Aunado a esto, se debe recordar que la ciprofloxacina presenta fluorescencia, y debido a ello, también puede estar aportando electrones al OGR, retardando así la reacción de degradación.

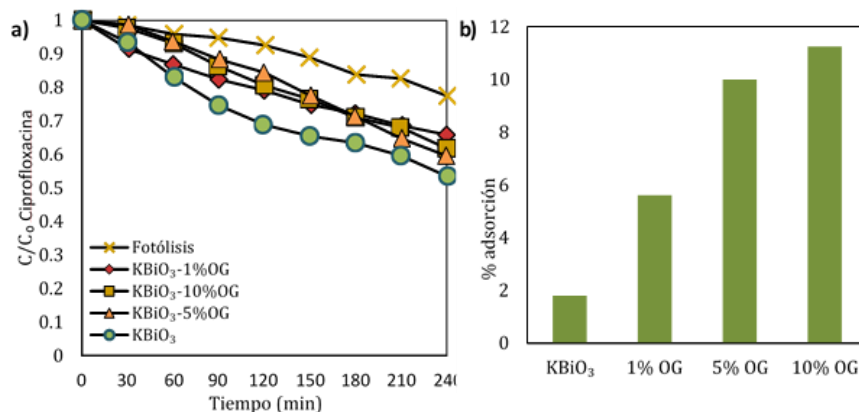


Figura 76. a) Cinética de degradación de la ciprofloxacina con los compositos obtenidos. b) Porcentajes de adsorción de la ciprofloxacina en los compositos.

En cuanto a las propiedades fotocatalíticas para la producción de hidrógeno, se observa que la adición de OGR al KBiO_3 , favorece la producción de hidrógeno (Ver Figura 77a). Sin embargo, la activación del composito para la reacción fotocatalítica

ocurre a partir de los 30 min (Ver Figura 77b). Esto nos confirma lo planteado en los apartados anteriores; el OGR actúa como una trampa de electrones, pero cuando este se satura comienza la producción de hidrógeno.

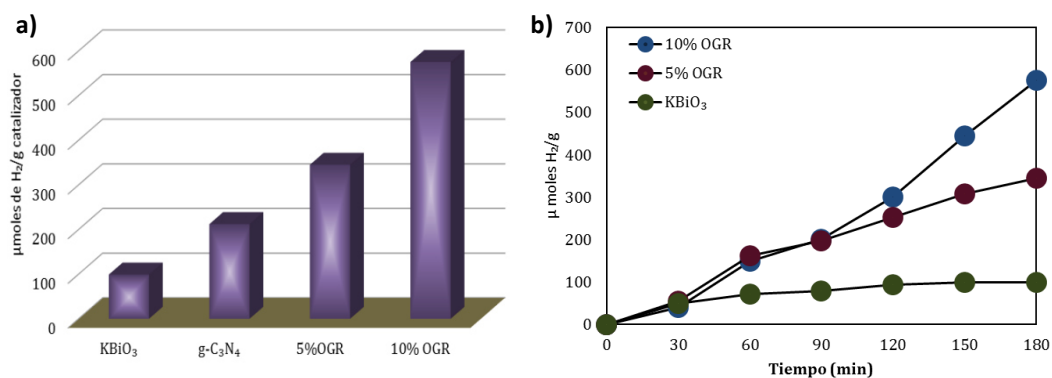


Figura 77. a) Comparativa de la producción de hidrógeno con los materiales y los compositos KBiO_3/OGR . b) Cinéticas de producción de hidrógeno de los compositos KBiO_3/OGR .

CAPÍTULO 4

4. Conclusiones

Es posible la obtención de los compositos de $\text{KBiO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$, y KBiO_3/OGR mediante microondas.

La adición de materiales bidimensionales al KBiO_3 cambia las propiedades fotocatalíticas de este material; el cual presenta propiedades de oxidación por sí solo, con la adición de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y OGR el KBiO_3 presenta propiedades de reducción.

La obtención de los compositos mediante microondas favorece las interacciones entre el KBiO_3 y C_3N_4 , observándose una sinergia de los materiales en comparación de la actividad obtenida por separado de ambos materiales. Sin embargo, esta sinergia en algunas reacciones fotocatalíticas no es favorable.

La reacción fotocatalítica con mayor actividad de los compositos de KBiO_3 y C_3N_4 fue en la producción de hidrógeno. Siendo la mejor relación de materiales para la producción de hidrógeno de: $20\text{KBiO}_3/80\text{C}_3\text{N}_4$, $30\text{KBiO}_3/70\text{C}_3\text{N}_4$, $40\text{KBiO}_3/60\text{C}_3\text{N}_4$

Las propiedades de morfología y tamaño de partícula tanto del g-C₃N₄ como del KBiO₃ se modificaron al realizar una exfoliación química y al sintetizarlo por distintos métodos, respectivamente. En cambio, el área superficial no se modificó considerablemente.

El cambio en la morfología de los materiales afecta directamente a la actividad fotocatalítica gracias a la formación de sitios activos por los diferentes métodos de síntesis.

6. Artículos a partir de este trabajo

Research Article



Received: 31 October 2018

Revised: 21 December 2018

Accepted article published: 8 January 2019

Published online in Wiley Online Library:

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jctb.5921

Facile preparation of $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites with microwave irradiation for photocatalytic hydrogen production

Teresa Montalvo-Herrera,^a Daniel Sánchez-Martínez,^{a*} Diana B Hernández-Uresti^b and Elvira Zarazua-Morin^a

Abstract

BACKGROUND: $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites were prepared under microwave irradiation to different weight ratios of KBiO_3 (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90%wt) using a Mars-6 microwave for 30 min at 100 W. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectroscopy (EDS)-mapping, N_2 physisorption and diffuse reflection spectroscopy (DRS). The photocatalytic activity of the samples was evaluated in the hydrogen evolution reaction.

RESULTS: The composites were confirmed by XRD, where it was observed that in samples with up to 60% KBiO_3 it is easy to identify the characteristic peak of $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Composites show that KBiO_3 was homogeneously dispersed on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ according to EDS-mapping observations. In the photocatalytic tests it was observed that when the concentration of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ was greater than that of KBiO_3 , but up to a certain limit, there was greater production of hydrogen.

CONCLUSIONS: $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites were prepared successfully with microwave irradiation, reaching a good synergy between both materials for hydrogen production reaction.

This synergy was improved by the use of microwaves that facilitate the dispersion and binding of both materials. The sample with best hydrogen production was 40% KBiO_3 /60% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with $698 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, which is about three times higher than that of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and seven times higher than that of KBiO_3 .

© 2019 Society of Chemical Industry

Keywords: $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$; microwave method; hydrogen production; photocatalysis

INTRODUCTION

The report by Fujishima and Honda¹ about water splitting using a TiO_2 photoanode suggested the possibility to use sunshine and a semiconductor as a means for the conversion of energy. As a consequence, studies of energy conversion have focused on the use of photocatalysis as a sustainable technology for hydrogen production, CO_2 reduction, SO_4 and NO_x removal, and water purification. From this, several materials have been studied for photocatalysis application, but for water splitting, the materials that have been widely used are $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ² and $\text{BaTi}_4\text{O}_{13}$.³ These materials share the characteristic that they present a tunnel type structure. Another material with a tunnel type structure is KBiO_3 , but KBiO_3 has mainly been applied in the photocatalytic degradation of organic compounds because this material does not reach the potential for water splitting.⁴

On the other hand, in recent years there have been several reports of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ as a promising material in photocatalysis, and for this reason, it has been applied in CO_2 reduction,⁵ oxidation of organic compounds in water⁶ and hydrogen production.⁷ However, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ as all photocatalysts present charge recombination. Due to this, there have been efforts to modify the $\text{g-C}_3\text{N}_4$ using metals,^{8,9} sulfides^{10,11} and heterojunctions^{12,13} with other semiconductors, in order to increase the photocatalytic activity of

this material. In this sense, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ is a promising photocatalyst for hydrogen production via water splitting.

Therefore, in this work, KBiO_3 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ were prepared for the formation of composites ($\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$). In order to test their photocatalytic properties for hydrogen production. In this sense, the KBiO_3 present a tunnel type structure, which gives it a high efficiency for the separation of photo-generated charge carriers. However, it has been studied mainly for the photo-degradation of organic compounds in water.^{14,15} For this reason, it is interesting to study its photocatalytic properties in hydrogen evolution through the preparation of composites of $\text{KBiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ using the microwave technique, which has been reported to contribute to a good blending between organic compounds without altering their composition.¹⁶

* Correspondence to: D Sánchez-Martínez, IIC-Departamento de Ecomateriales y Energía, Universidad Autónoma de Nuevo León, Cd. Universitaria, C.P. 66455, San Nicolás de los Garza, NL, México. E-mail: dansanm@gmail.com

^a Facultad de Ingeniería Civil-Departamento de Ecomateriales y Energía, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, México

^b Facultad de Ciencias Exactas Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, México



The role of the reactive oxygen species and the influence of KBiO_3 synthesis method in the photodegradation of methylene blue and ciprofloxacin

Teresa Montalvo-Herrera¹ · D. Sánchez-Martínez¹ · D. B. Hernandez-Uresti² · Leticia M. Torres-Martínez¹

Received: 11 October 2018 / Accepted: 8 December 2018 / Published online: 17 December 2018
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2018

Abstract

KBiO_3 was synthesized by three methods: chemical substitution, hydrothermal and sonochemical. All reaction products were analyzed by X-ray powder diffraction and reveal that KBiO_3 presents a cubic structure. The morphology of each sample was analyzed with scanning electron microscopy (SEM), and the micrographs show particles with cube-like (chemical substitution), spheres-like (sonochemical) and flakes-like (hydrothermal) shape. HR-TEM technique was used to confirm the crystal structure and to determine the particle size of the samples, also it was used to corroborate the morphology. The photocatalytic activity of KBiO_3 was evaluated on the reactions of the degradation of methylene blue (MB) and Ciprofloxacin (CPFX). An almost 100% discoloration of MB was reached at 120 min with KBiO_3 obtained by the sonochemical method and a 67% degradation of CPFX was obtained by KBiO_3 synthesized by the hydrothermal method. These results were associated with the catalyst morphology and organic adsorption on the surface of the catalyst. With the aim for a further understanding of the photocatalytic degradation of MB and CPFX, scavengers such as benzoquinone, isopropanol, and catalase were added to the photocatalytic reaction in order to identify the reactive oxygen species (ROS) involved. It has been found that hydrogen peroxide (H_2O_2) was the primary oxidizing species for the degradation of MB; meanwhile in the case of the oxidation of CPFX occurred by the presence of the superoxide radical (O_2^-).

Keywords KBiO_3 · Reactive oxygen species · Photocatalysis · Organic pollutants · Scavengers

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11144-018-1521-y>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ D. Sánchez-Martínez
dansanm@gmail.com

Extended author information available on the last page of the article

Referencias

- [1] R.L. Carson. (2007) Primavera Silenciosa. Booket
- [2] S.R. Palumbi. **Humans as the world's greatest evolutionary force.** Science 293 (2001) 1786-1790.
- [3] E.M. Thurman, D.A. Goolsby, M.T. Meyer, D.W. Kolpin. **Herbicides in surface waters of the Midwestern United States.** Environmental Science and Technology 25 (1991) 1794-1796
- [4] B. Halling-Sørensen, S.N. Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten-Lützhøft, S.E. Jørgesen. **Ocurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review.** Chemosphere 2 (1998) 357-398
- [5] T. Heberer. **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data.** Toxicology Letters. 131 (2002) 5-17
- [6] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert. **Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment.** Environmental Science and Technology. 36 (2002) 3855-3863
- [7] Y.Vystavna, F. Huneau, V. Grynenko, Y. Vergeles, H. Jeanton, N. Tapie, H. Budzinski, P. Le Coustumer. **Pharmaceuticals in Rivers of Two Regions with Contrasted Socio-Economic Conditions: Occurrence, Accumulation, and Comparison for Ukraine and France.** Water, Air, Soil Pollution. 223 (2012) 2111-2124
- [8] M. Kuster, M.J. López, M.D. Hernando, M. Petrovic, J. Martín-Alonso, D. Barceló. **Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain).** Journal of Hydrology. 358 (2008) 112-123
- [9] D.W. Kolpin, M. Skopec, M.T. Meyer, E.T. Furlong, S.D. Zaugg. **Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions.** Science of Total Environment. 328 (2004) 119-130
- [10] M. Schriks, M.B. Heringa, M. Kooi, P. Voogt, A. Wezel. **Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality.** Water Research. 44 (2010) 461-476

- [11] S.R. Hugues, P. Kay, L.E. Brown. **Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems.** Environment Science and Technology. 47 (2012) 661-677
- [12] J. Siemens, G. Huschek, C. Siebe, M. Kaupenjohann. **Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley.** Water Research. 42 (2008) 2124-2134
- [13] J.M.J. Travis. **Climate change and habitat destruction: a deadly anthropogenic cocktail.** Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Science 270 (2003) 467-473.
- [14] **European Union Strategic Approach to Pharmaceuticals in the Environment.** Bruselas, 2019
- [15] A. Nemésio, D. P. Silva, J. C. Nabout, S. Varela. **Effects of climate change and habitat loss on a forest-dependent bee species, in a tropical fragmented landscape.** Insect Conservation and Diversity 9 (2006) 149-160
- [16] N.A. Sievert, C.P. Paukert, Y.P. Tsang, D. Infante. **Development assessment of indices to determine stream fish vulnerability to climate change and habitat alteration.** Ecological Indicators 67 (2016) 403-416.
- [17] T.H. Oliver, H.H. Marshall, M.D. Morecroft, T. Brereton, C. Prudhomme, C. Huntingford. **Interacting effects of climate change and habitat fragmentation on drought-sensitive butterflies.** Nature Climate Change 5 (2015) 941-945
- [18] M.G. Macklin, J. Lewin. **River sediments, great floods and centennial-scale Holocene climate change.** Journal of Quaternary Science 18 (2003) 101-105
- [19] M.F. Karim, N. Mimmura. **Impacts of climate change and sea-level rise on cyclonic storm surge floods in Bangladesh.** Global Environmental Change 18 (2008) 490-500
- [20] C.D. Allen, A. K. Macalady, H. Chenchouni, D. Bachelet, N. McDowell, M. Vennetier, T. Kitzberg, A. Rigling, D.D. Breshears, E.H. Hogg, P. Gonzalez, R. Fensham, Z. Zhang, J. Castro, N. Demidova, J.H. Lim, G. Allard, S.W. Running, A. Semerci, N. Cobb. **A global overview of drought and heat-induced tree mortality reveals emerging climate change risks for forests.** Forest Ecology and Management 259 (2010) 660-684.

- [21] J.M. Prospero, P.J. Lamb. **African droughts and dust transportation to the Caribbean: climate change implications.** Science 302 (2003) 1024-1027.
- [22] J. Shmidthuber, F.N. Tubiello. **Global food security under climate change.** National Academy of Science 104 (2007) 19703-19708.
- [23] <http://climate.nasa.gov/>
- [24] A. Middilli, M. Ay, I. Dincer, M.A. Rosen. **On hydrogen and hydrogen strategies: current status and needs.** Renewable and sustainable energy reviews 9 (2005) 255-271
- [25] J.Yan, T.Shamin. **Clean efficient and affordable energy for sustainable future.** Applied technology. 185 (2017) 953-962
- [26] L. Heine (2003). **Sustainable materials and green chemistry.** AccesScience. McGraw-Hill education
- [27] S.E. Manahan (2011) **Green Chemistry and the ten commandments of sustainability.** 3erd edition. ChemChar Research
- [28] J. Su, M. Qiu, F. Shen, X. Qi. **Efficient hydrolysis of cellulose to glucose in water by agriculture residue-derived solid acid catalyst.** Cellulose 25 (2018) 17-22
- [29] P. Yang, H. Kobayashi, A. Fukuoka. **Recent developments in the catalytic conversion of cellulose into valuable chemicals.** Chinese Journal of Catalysis 32 (2011) 716-722
- [30] <http://www.mrrse.com/acetone-market>
- [31] <https://ihsmarkit.com/products/acetone-chemical-economics-handbook.html>
- [32] <https://www.mrrse.com/natural-cinnamic-aldehyde-market>
- [33] B.S. Babu, S. Prabuseenivasan, S. Ignacimuthu. **Cinmaldehyde-A potential antidiabetic agent.** Phytomedicine 14 (2007) 15-22
- [34] R. Zhu, H. Liu, C. Liu, L. Wang, R. Ma, B. Chen, S. Gao. **Cinamaldehyde in diabetes: A review of pharmacology, pharmacokinetics and safety.** Pharmacological research 122 (2008) 78-89
- [35] M. Friedman. **Chemestry, antimicrobial mechanisms, and antibiotic activities of cinnamaldehyde against pathogenic bacteria in animal feeds and human foods.** Journal of agricultural and food chemistry 65 (2017) 10406-10423

- [36] Y. Wang, K. Feng, H. Yang, Y. Yuan, T. Yue. **Antifungal mechanism of cinnamaldehyde and citral combination against *Penicillium expansum* based on FT-IR fingerprint, plasma membrane, oxidative stress and volatile profile.** RSC Advances 8 (2018) 5806-5815
- [37] A. Chansang, D. Champakaew, A. Junkum, D. Amornlerdpison, U. Chaithong, A. Jitpakdi, B. Pitasawat. **Potential of natural essential oils and cinnamaldehyde as insecticides against the dengue vector *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae).** Southeast Asian Journal of Tropical Medicine and Public Health 49 (2018) 6-22
- [38] <https://www.transparencymarketresearch.com/anisic-aldehyde-market.html>
- [39] S. Toth, K.J. Lee, D. Havkin-Frenkel, F.C. Belanger, T.G. Hartman. **Volatile compounds in vanilla.** Handbook of vanilla science and technology 1 (2011) 183-219.
- [40] M.T. Belay, C.F. Poole. **Determination of vanillin and related flavor compounds in natural vanilla extracts and vanilla-flavored foods by thin layer chromatography and automated multiple development.** Chromatographia 37 (1993) 365-373
- [41] W.W. Linstromberg. (1977) Curso breve de Química Orgánica. Reverte
- [42] P. Campos García, S. Vázquez Cruz, C. Escolano Mirón. (2005) **Fundamentos de Síntesis de Fármacos.** Edicions Universitat Barcelona
- [43] Y. Li, H. Cheng, W. Lin, C. Zhang, Q. Wu, F. Zhao, M. Arai. **Solvent effects on heterogeneous catalysis in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over a conventional Pd/C catalyst.** Catalysis Science & Technology 8 (2018) 3580-3589
- [44] M.M. Dell'Anna, M. Mali, P. Mastorilli, P. Cotugno, A. Monopoli. **Oxidation of benzyl alcohols to aldehydes and ketones under air in water using a polymer supported palladium catalyst.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 386 (2014) 114-119
- [45] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V.K. Pareek, S. Wang. **A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design.** Chemical Engineering Journal 310 (2017) 537-559
- [46] K.M. Reza, A. Kurny, F. Gulshan. **Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review.** Applied Water Science 7 (2017) 1569-1578
- [47] T. Hisatomi, K. Domen. **Progress in the demonstration and understanding of water splitting using particulate photocatalysts.** Current Opinion in Electrochemistry 2 (2017) 148-154.

- [48] S. Zeng, P. Kar¹, U.K. Thakur¹, K. Shankar. **A review on photocatalytic CO₂ reduction using perovskite oxide nanomaterials.** *Nanotechnology* 29 (2018)
- [49] I. Krivtsov, E.I. García-López, G. Marci, L. Palmisano, Z. Amghouz, J.R. García, S. Ordóñez, E. Díaz. **Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2,5-furandicarboxyaldehyde in aqueous suspension of g-C₃N₄.** *Applied Catalysis B* 204 (2017) 430-439
- [50] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** *nature*, 238(5358), 37.
- [51] Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). **TiO₂ photocatalysis: Design and applications.** *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169-189.
- [52] Zhao, Z., Wang, Y., Xu, J., Shang, C., & Wang, Y. (2015). **AgCl-loaded mesoporous anatase TiO₂ with large specific surface area for enhancing photocatalysis.** *Applied Surface Science*, 351, 416-424.
- [53] Zou, L., Luo, Y., Hooper, M., & Hu, E. (2006). **Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst.** *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45(11), 959-964.
- [54] Joo, J. B., Zhang, Q., Dahl, M., Lee, I., Goebel, J., Zaera, F., & Yin, Y. (2012). **Control of the nanoscale crystallinity in mesoporous TiO₂ shells for enhanced photocatalytic activity.** *Energy & Environmental Science*, 5(4), 6321-6327.
- [55] Bellardita, M., Di Paola, A., Megna, B., & Palmisano, L. (2017). **Absolute crystallinity and photocatalytic activity of brookite TiO₂ samples.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 150-158.
- [56] Dariani, R. S., Esmaeili, A., Mortezaali, A., & Dehghanpour, S. (2016). **Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles.** *Optik*, 127(18), 7143-7154.
- [57] M. Khono, S. Ogura, K. Sato, Y. Inoue. **Effect of tunnel structures of BaTi₄O₉ and Na₂Ti₆O₁₃ on photocatalytic activity and photoexcited charge separation.** *Studies in surface science and catalysis*. 101 (1996) 143-152
- [58] Okura, I., & Kaneko, M. (2002). **Photocatalysis science and technology.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

[59] Berhardt LV (2012) **Advances in medicine and biology**, vol 55. Nova Science, New York

[60] Laine L, Hunt R, El-Zimaity H, Nguyen B, Osato M, Spénard J (2003) **Bismuth-based quadrupletherapy using a single capsule of bismuth biskalcitrate, metronidazole, and tetracycline given with omeprazole versus omeprazole, amoxicillin, and clarithromycin for eradication of Helicobacter pylori in duodenal ulcer patients: a prospective, randomized, multicenter, North American trial.** Am J Gastroenterol 3:562–567

[61] Das U, Dhar S (2017) **The infuence of N and Bi on the band gap and band interactions in a proposed material GaSb1-x-yNyBix/GaSb: a theoretical approach.** J Mater Sci 52:5611–5616

[62] Wei GN, Dai X, Feng Q, Luo WG, Li YY, Wang K, Zhang LY, Pan WW, Wang SM, Yang SY, Wang KY (2017) **The efect of Bi composition on the electrical properties of InP1-xBix.** Sci China Phys Mech Astron 60:047022–047024

[63] Lakshminarasimhan, N., Park, Y., & Choi, W. (2008). **Role of valency ordering on the visible light photocatalytic activity of BaBiO. 53+ BiO. 55+ O3.** *Chemical Physics Letters*, 452(4-6), 264-268.

[64] Qiu, Y., Zhang, L., Liu, L., Lin, C., Xu, L., Li, J., ... & Sun, J. (2018). **Photoinduced synthesis of Bi2O3 nanotubes with highly efficient visible-light photocatalytic activity.**

[65] Saison, T., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Mariey, L., Maugé, F., ... & Jolivet, J. P. (2015). **New insights into BiVO4 properties as visible light photocatalyst.** *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(23), 12967-12977.

[66] Zhao, Y., Wang, Y., Liu, E., Fan, J., & Hu, X. (2018). **Bi2WO6 nanoflowers: an efficient visible light photocatalytic activity for ceftriaxone sodium degradation.** *Applied Surface Science*, 436, 854-864.

- [67] Montalvo-Herrera, T., Sánchez-Martínez, D., & Torres-Martínez, L. M. (2017). **Sonochemical synthesis of CaBi₆O₁₀ nanoplates: photocatalytic degradation of organic pollutants (ciprofloxacin and methylene blue) and oxidizing species study (h⁺, OH[•], H₂O₂ and O₂^{•-}).** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(7), 1496-1502.
- [68] Takei, T., Haramoto, R., Dong, Q., Kumada, N., Yonesaki, Y., Kinomura, N., ... & Miyake, M. (2011). **Photocatalytic activities of various pentavalent bismuthates under visible light irradiation.** *Journal of Solid State Chemistry*, 184(8), 2017-2022.
- [69] Yu, K., Yang, S., He, H., Sun, C., Gu, C., & Ju, Y. (2009). **Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO₃: pathways and mechanism.** *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(37), 10024-10032.
- [70] Kikugawa, N., Yang, L., Matsumoto, T., & Ye, J. (2010). **Photoinduced degradation of organic dye over LiBiO₃ under illumination of white fluorescent light.** *Journal of Materials Research*, 25(1), 177-181.
- [71] Yu, X., Zhou, J., Wang, Z., & Cai, W. (2010). **Preparation of visible light-responsive AgBiO₃ bactericide and its control effect on the *Microcystis aeruginosa*.** *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 101(3), 265-270.
- [72] Liu, J., Chen, S., Liu, Q., Zhu, Y., & Zhang, J. (2013). **Correlation of crystal structures and electronic structures with visible light photocatalytic properties of NaBiO₃.** *Chemical Physics Letters*, 572, 101-105.
- [73] Papaconstantopoulos, D. A., Lach-hab, M., & Mehl, M. J. (2001). **Tight-binding Hamiltonians for realistic electronic structure calculations.** *Physica B: Condensed Matter*, 296(1-3), 129-137.
- [74] Li, G., Yan, B., Thomale, R., & Hanke, W. (2015). **Topological nature and the multiple Dirac cones hidden in Bismuth high-T_c superconductors.** *Scientific reports*, 5, 10435.

- [75] Zhou, W. L., & Zhao, Z. Y. (2016). **Electronic structures of efficient MBiO₃ (M= Li, Na, K, Ag) photocatalyst.** *Chinese Physics B*, 25(3), 037102.
- [76] Németh, P., Garvie, L. A., Aoki, T., Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., & Buseck, P. R. (2014). Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material. *Nature communications*, 5, 5447.
- [77] Peierls, R. (1935). Quelques propriétés typiques des corps solides. In *Annales de l'institut Henri Poincaré* (Vol. 5, No. 3, pp. 177-222).
- [78] Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9), 622.
- [79] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [80] Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals* (pp. 11-19).
- [81] Guzmán-Verri, G. G., & Voon, L. L. Y. (2007). Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Physical Review B*, 76(7), 075131.
- [82] Cahangirov, S., Topsakal, M., Aktürk, E., Şahin, H., & Ciraci, S. (2009). Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Physical review letters*, 102(23), 236804.
- [83] Aufray, B., Kara, A., Vizzini, S., Oughaddou, H., Léandri, C., Ealet, B., & Le Lay, G. (2010). Graphene-like silicon nanoribbons on Ag (110): A possible formation of silicene. *Applied Physics Letters*, 96(18), 183102.
- [84] K. I. Bolotin et al., *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*, *Solid State Communications* **146**, 351 (2008)
- [85] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, *Approaching ballistic transport in suspended graphene*, *Nat Nano* **3**, 491 (2008).
- [86] Wang, H., Nezich, D., Kong, J., & Palacios, T. (2009). Graphene frequency multipliers. *IEEE Electron Device Letters*, 30(5), 547-549.

- [87] P. Avoius and F. Xia. **Graphene applications in electronics and photonics**. Materials Bulletin 37 (2012) 1225-1234.
- [88] Nimje, R., Henry, R., Patwardhan, A., Pawar, J., Viswanathan, P., Patel, A. K., & More, P. (2019). AC and DC characteristics of simulated Doped Graphene Field Effect Transistor (GFET) Frequency Multiplier. *International Journal of Applied Engineering Research*, 14(1), 240-245.
- [89] Alahi, M. E. E., Nag, A., Mukhopadhyay, S. C., & Burkitt, L. (2018). A temperature-compensated graphene sensor for nitrate monitoring in real-time application. *Sensors and Actuators A: Physical*, 269, 79-90.
- [90] Ma, P., Salamin, Y., Baeuerle, B., Josten, A., Heni, W., Fedoryshyn, Y., ... & Leuthold, J. (2018). Plasmonically enhanced graphene photodetector featuring 100 GBd, high-responsivity and compact size. *arXiv preprint arXiv:1808.10823*.
- [91] Wang, W., Yan, Z., Zhang, J., Lu, J., Qin, H., & Ni, Z. (2018). High-performance position-sensitive detector based on graphene–silicon heterojunction. *Optica*, 5(1), 27-31.
- [92] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science **321**, 385 (2008).
- [93] Cadelano, E., et al., Nonlinear Elasticity of Monolayer Graphene. *Physical Review Letters*, 2009. 102(23).
- [94] Das, D. K., & Sarkar, J. (2018). Graphene–magnesium nanocomposite: an advanced material for aerospace application. *Modern Physics Letters B*, 32(06), 1850075.
- [95] Li, G., Yuan, J. B., Zhang, Y. H., Zhang, N., & Liew, K. M. (2018). Microstructure and mechanical performance of graphene reinforced cementitious composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 114, 188-195.
- [96] Xu, Q., Sun, J. K., Yu, Z. L., Yin, Y. X., Xin, S., Yu, S. H., & Guo, Y. G. (2018). SiO_x Encapsulated in Graphene Bubble Film: An Ultrastable Li-Ion Battery Anode. *Advanced Materials*, 30(25), 1707430.
- [97] Kaplan, B. Y., Jamil, E., Ghobadi, S., Haghmoradi, N., Abdolhosseinzadeh, S., Jamil, M. F., ... & Gürsel, S. A. (2018, April). Graphene: A Promising Catalyst Support for Oxygen Reduction

Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. In *Meeting Abstracts* (No. 40, pp. 2300-2300). The Electrochemical Society.

[98] Zeng, T., & Qi, K. Z. (2019). *U.S. Patent Application No. 16/158,814*.

[99] Sadiku, E. R., Agboola, O., Mochane, M. J., Fasiku, V. O., Owonubi, S. J., Ibrahim, I. D., Abbavaram, B. R., Kupolati, W. K., Jayaramudu, T., Uwa, C. A., Daramola, O. O., Iheaturu, N. C., Nkuna, C., Sanni, S. E., Biotidara, O. F., Eze, A. A., Varaprasad, K., Adeyeye, O. A., Selatile, K. M., & Ndamase, A. S. (2019). The Use of Polymer Nanocomposites in the Aerospace and the Military/Defence Industries. In N. Ramdani (Ed.), *Polymer Nanocomposites for Advanced Engineering and Military Applications* (pp. 316-349). Hershey, PA: IGI Global. doi:10.4018/978-1-5225-7838-3.ch011

[100] R. R. Nair et al., *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*, *Science* **320**, 1308 (2008)

[101] L. Lancellotti, T. Polichetti, F. Riciaderlla, O. Tari, S. Gnanapragasam, S. Daliento, D. Di Francia. **Graphene applications in shottky barrier solar cells**. *Thin solid films* (2012) 390-394.

[102] Grande, M., Bianco, G. V., Laneve, D., Capezzuto, P., Petruzzelli, V., Scalora, M., ... & D'Orazio, A. (2018). Optically transparent wideband CVD graphene-based microwave antennas. *Applied Physics Letters*, 112(25), 251103.

[103] Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano letters*, 8(1), 323-327.

[104] Garaj, S., Hubbard, W., Reina, A., Kong, J., Branton, D., & Golovchenko, J. A. (2010). Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane. *Nature*, 467(7312), 190.

[105] Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C. (2012). Graphene: synthesis and applications. *Materials today*, 15(3), 86-97.

[106] Lee, H. C., Liu, W. W., Chai, S. P., Mohamed, A. R., Lai, C. W., Khe, C. S., ... & Hidayah, N. M. S. (2016). Synthesis of single-layer graphene: A review of recent development. *Procedia Chemistry*, 19, 916-921.

- [107] Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W. W., & Voon, C. H. (2017). Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. *Procedia engineering*, 184, 469-477.
- [108] Gómez-Navarro, C., Weitz, R. T., Bittner, A. M., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M., & Kern, K. (2007). Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters*, 7(11), 3499-3503.
- [109] Li, F., Jiang, X., Zhao, J., & Zhang, S. (2015). Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano energy*, 16, 488-515.
- [110] Qureshi, T. S., & Panesar, D. K. (2019). Impact of graphene oxide and highly reduced graphene oxide on cement based composites. *Construction and Building Materials*, 206, 71-83.
- [111] Sakthivel, B., Josephine, D. S. R., Sethuraman, K., & Dhakshinamoorthy, A. (2018). Oxidation of styrene using TiO₂-graphene oxide composite as solid heterogeneous catalyst with hydroperoxide as oxidant. *Catalysis Communications*, 108, 41-45.
- [112] Xu, J., Wang, K., Zu, S. Z., Han, B. H., & Wei, Z. (2010). Hierarchical nanocomposites of polyaniline nanowire arrays on graphene oxide sheets with synergistic effect for energy storage. *ACS nano*, 4(9), 5019-5026.
- [113] Teter, D. M., & Hemley, R. J. (1996). Low-compressibility carbon nitrides. *Science*, 271(5245), 53-55.
- [114] Montigaud, H., Tanguy, B., Demazeau, G., Alves, I., Birot, M., & Dunogues, J. (1999). Solvothermal synthesis of the graphitic form of C₃N₄ as macroscopic sample. *Diamond and related Materials*, 8(8-9), 1707-1710.
- [115] Thomas, A., Fischer, A., Goettmann, F., Antonietti, M., Müller, J. O., Schlögl, R., & Carlsson, J. M. (2008). Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 18(41), 4893-4908.
- [116] Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanabe, K., Xin, G., Carlsson, J. M., ... & Antonietti, M. (2009). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature materials*, 8(1), 76.

- [117] C. Senthil, T. Kesavan, A. Bhaumik, M. Sasidharan. **N-rich graphitic carbon nitride functionalized graphene oxide nanosheet hybrid as anode for high performance lithium-ion batteries.** Materials Research Express (2018)
- [118] K. Yan, Y. Yang, J. Zhang. **A self-powdered sensor based on molecularly imprinted polymer-coupled graphitic carbon nitride photoanode for selective detection of bisphenol A.** Sensors and Actuators B: Chemical (2018) 259, 394-401
- [119] H. Yin, Y. Zhou, B. Li, X. Li, Z. Yang, S. Ai, X. Zhang. **Photoelectrochemical immunosensor for microRNA detection based on gold nano-particles-functionalized g-C₃N₄ and anti-DNA: RNA antibody.** Sensors and Actuators B: Chemical (2016) 222, 1119-1126
- [120] Y.J. Chung, B.I. Lee, J.W. Ko, C.B. Park. **Photoactive g-C₃N₄ nanosheets for light-induced suppression of Alzheimer's β -Amyloid Aggregation and Toxicity.** Advanced Health Care Materials (2016) 5(13), 1560-1565
- [121] J. Oh, Y. Shim, S. Lee, S. Park, D. Jang, Y. Shin, S. Ohn, J. Kim, S. Park. **Structural insights into photocatalytic performance of carbon nitrides for degradation of organic pollutants.** Journal of Solid State Chemistry (2018) 258, 559-565
- [122] X. Li, Q. Sun, M. Li, J. Yang, X. Chen, Y. Yang, X. Wu. **Photocatalytic properties of nano-structured carbon nitride: a comparison with bulk graphitic carbon nitride.** International Journal of Materials Research (2018) 109, 129-135
- [123] X. Wu, F. Chen, X. Wang, H. Yu. **In situ one-step hydrothermal synthesis of oxygen-containing groups modified g-C₃N₄ for the improved photocatalytic H₂-evolution performance.** Applied Surface Science (2018) 427, 645-653
- [124] P. Xia, B. Zhu, J. Yu, S. Cao, M. Jaroniec. **Ultra-thin nanosheet assemblies of graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic CO₂.** Journal of Materials Chemistry A (2017) 5, 3230-3238
- [125] I. Papailias, N. Todorova, T. Giannakopoulou, S. Karapati, N. Boukos, D. Dimotikali, C. Trapalis. **Enhanced NO₂ abatement by alkaline-earth modified g-C₃N₄ nanocomposites for efficient air purification.** Applied Surface Science (2018) 430 225-233

- [126] W.J. Ong, L.L- Tang, S.P. Chai, S.T. Yong. **Heterojunction engineering of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) via Pt loading with improved daylight-induced photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane.** Dalton Transactions (2015) 44, 1249-1257
- [127] S. Subhajyoti, M. Satyabadi, P. Kulamani. **Facile Synthesis of Au/g-C₃N₄ nanocomposites: An inorganic/organic hybrid plasmonic photocatalyst with enhanced hydrogen gas evolution under visible-light irradiation.** ChemCatChem (2014) 6, 1453-1462
- [128] Y. Zeng, X. Lu, C. Liu, L. Wong, Y. Xia, S. Zhang, S. Luo, Y. Pei. **Scalable one-step production porous oxygen-doped g-C₃N₄ nanorods with effective electron separation for excellent visible light photocatalytic activity.** Applied Catalysis B: Environmental (2018) 224, 1-9
- [129] A. Khan, U. Alam, W. Raza, M. Muneer. **One-pot, self-assembled hydrothermal synthesis of 3D flower-like CuS/g-C₃N₄ composite with enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation.** Journal of Physics and Chemistry of solids (2018) 115, 59-68
- [130] T. Xiao, Z. Tang, Y. Yang, L. Tang, Y. Zhou, Z. Zou. **In situ construction of hierarchical WO₃/g-C₃N₄ composite hollow microspheres as a Z-scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics.** Applied Catalysis B: Environmental (2018) 220, 417-428
- [131] Ciencia e Ingeniería de los Materiales de Donald. R. Askeland. Cuarta Edición 2014
- [132] Shi, J., Chen, J., Li, G., An, T., & Yamashita, H. (2017). Fabrication of Au/TiO₂ nanowires@ carbon fiber paper ternary composite for visible-light photocatalytic degradation of gaseous styrene. *Catalysis Today*, 281, 621-629.
- [133] Wang, F., Jin, Z., Jiang, Y., Backus, E. H., Bonn, M., Lou, S. N., ... & Amal, R. (2016). Probing the charge separation process on In₂S₃/Pt-TiO₂ nanocomposites for boosted visible-light photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 198, 25-31.
- [108] Yu, C., Bai, Y., Chen, J., Zhou, W., He, H., Jimmy, C. Y., ... & Xue, S. (2015). Pt/Bi₂WO₆ composite microflowers: High visible light photocatalytic performance and easy recycle. *Separation and Purification Technology*, 154, 115-122.

- [134] Jing, L., Xu, Y., Huang, S., Xie, M., He, M., Xu, H., ... & Zhang, Q. (2016). Novel magnetic CoFe₂O₄/Ag/Ag₃VO₄ composites: highly efficient visible light photocatalytic and antibacterial activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 11-22.
- [135] Wang, M., Ye, M., Iocozzia, J., Lin, C., & Lin, Z. (2016). Plasmon-Mediated Solar Energy Conversion via Photocatalysis in Noble Metal/Semiconductor Composites. *Advanced Science*, 3(6), 1600024.
- [136] Xiao, J. D., Han, L., Luo, J., Yu, S. H., & Jiang, H. L. (2018). Integration of Plasmonic Effects and Schottky Junctions into Metal–Organic Framework Composites: Steering Charge Flow for Enhanced Visible-Light Photocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(4), 1103-1107.
- [137] Xu, D., Cheng, B., Cao, S., & Yu, J. (2015). Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag₂CrO₄-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 380-388.
- [138] Liu, L., Qi, Y., Lu, J., Lin, S., An, W., Liang, Y., & Cui, W. (2016). A stable Ag₃PO₄@ g-C₃N₄ hybrid core@ shell composite with enhanced visible light photocatalytic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 133-141.
- [139] Xu, Y. F., Yang, M. Z., Chen, B. X., Wang, X. D., Chen, H. Y., Kuang, D. B., & Su, C. Y. (2017). A CsPbBr₃ perovskite quantum dot/graphene oxide composite for photocatalytic CO₂ reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 139(16), 5660-5663.
- [140] Akple, M. S., Low, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A. A., Yu, J., & Zhang, J. (2015). Enhanced visible light photocatalytic H₂-production of g-C₃N₄/WS₂ composite heterostructures. *Applied Surface Science*, 358, 196-203.
- [141] Katsumata, K. I., Motoyoshi, R., Matsushita, N., & Okada, K. (2013). Preparation of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)/WO₃ composites and enhanced visible-light-driven photodegradation of acetaldehyde gas. *Journal of hazardous materials*, 260, 475-482.
- [142] Giannakopoulou, T., Papailias, I., Todorova, N., Boukos, N., Liu, Y., Yu, J., & Trapalis, C. (2017). Tailoring the energy band gap and edges' potentials of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalysts for NO_x removal. *Chemical Engineering Journal*, 310, 571-580.

- [143] Chen, S., Hu, Y., Jiang, X., Meng, S., & Fu, X. (2015). Fabrication and characterization of novel Z-scheme photocatalyst WO₃/g-C₃N₄ with high efficient visible light photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 149, 512-521.
- [144] He, H., Xue, S., Wu, Z., Yu, C., Yang, K., Peng, G., ... & Li, D. (2016). Sonochemical fabrication, characterization and enhanced photocatalytic performance of Ag₂S/Ag₂WO₄ composite microrods. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(11), 1841-1850.
- [145] Zhang, G., Song, A., Duan, Y., & Zheng, S. (2018). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/zeolite composite for abatement of pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 255, 61-68.
- [146] Low, J., Zhang, L., Tong, T., Shen, B., & Yu, J. (2018). TiO₂/MXene Ti₃C₂ composite with excellent photocatalytic CO₂ reduction activity. *Journal of Catalysis*, 361, 255-266.
- [147] Sánchez-Rodríguez, D., Medrano, M. G. M., Remita, H., & Escobar-Barrios, V. (2018). Photocatalytic properties of BiOCl-TiO₂ composites for phenol photodegradation. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(2), 1601-1612.
- [148] Tan, Y., Shu, Z., Zhou, J., Li, T., Wang, W., & Zhao, Z. (2018). One-step synthesis of nanostructured g-C₃N₄/TiO₂ composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230, 260-268.
- [149] He, R., Zhou, J., Fu, H., Zhang, S., & Jiang, C. (2018). Room-temperature in situ fabrication of Bi₂O₃/g-C₃N₄ direct Z-scheme photocatalyst with enhanced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 430, 273-282.
- [150] Lidström, P., Tierney, J., Watheyb, B., & Westmana, J. (2001). Microwave assisted organic synthesisDa review. *Tetrahedron*, 57, 9225-9283.
- [151] Kappe, C. O., Stadler, A., Dallinger, D., Mannhold, R., Kubinyi, H., & Folkers, G. (2012). *Microwaves in organic and medicinal chemistry* (p. 54). Weinheim: Wiley-VCh.
- [152] Zhu, Y. J., Wang, W. W., Qi, R. J., & Hu, X. L. (2004). Microwave-assisted synthesis of single-crystalline tellurium nanorods and nanowires in ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(11), 1410-1414.

- [153] Tsuji, M., Hashimoto, M., Nishizawa, Y., Kubokawa, M., & Tsuji, T. (2005). Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution. *Chemistry—A European Journal*, 11(2), 440-452.
- [154] Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P. D., & Kappe, C. O. (2011). Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(48), 11312-11359.
- [155] Horikoshi, S., & Serpone, N. (Eds.). (2013). *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [156] Sundararajan S, Samui AB and Kulkarni PS, Shape-stabilized poly(ethylene glycol) (PEG)-cellulose acetate blend preparation with superior PEG loading via microwave-assisted blending. *Solar Energy* 144:32–39 (2017).
- [157] R. Ramachandran, M. Sathiya, K. Ramesha, A.S. Prakash, G. Madras, A.K. Shukla. **Photocatalytic properties of KBiO₃ and LiBiO₃ with tunnel structures**. *J. Chem. Sci.* 123 (2011) 517-524
- [158] F. Hussin, H.O. Lintang, L Yuliati. **Enhanced activity of C₃N₄ with addition of ZnO for photocatalytic removal of phenol under visible light**. *Malaysian J. Anal. Sci.* 20 (2016) 102-110
- [159] X. Chen, J. Wei, R. Hou, Y. Liang, Z. Xie, Y. Zhu, X. Zhang, H. Wang. **Growth of g-C₃N₄ on mesoporous TiO₂ sphere with high photocatalytic activity under visible light irradiation**. *Appl. Cat. B: Environmental*. 188 (2016) 342-350.
- [160] M.J. Lima, P.B. Tavares, A.M.T. Silva, C.G. Silva, J.L. Faria. **Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by using metal-loaded g-C₃N₄ photocatalyst**. *Catal. Today* 287 (2017) 70-77.

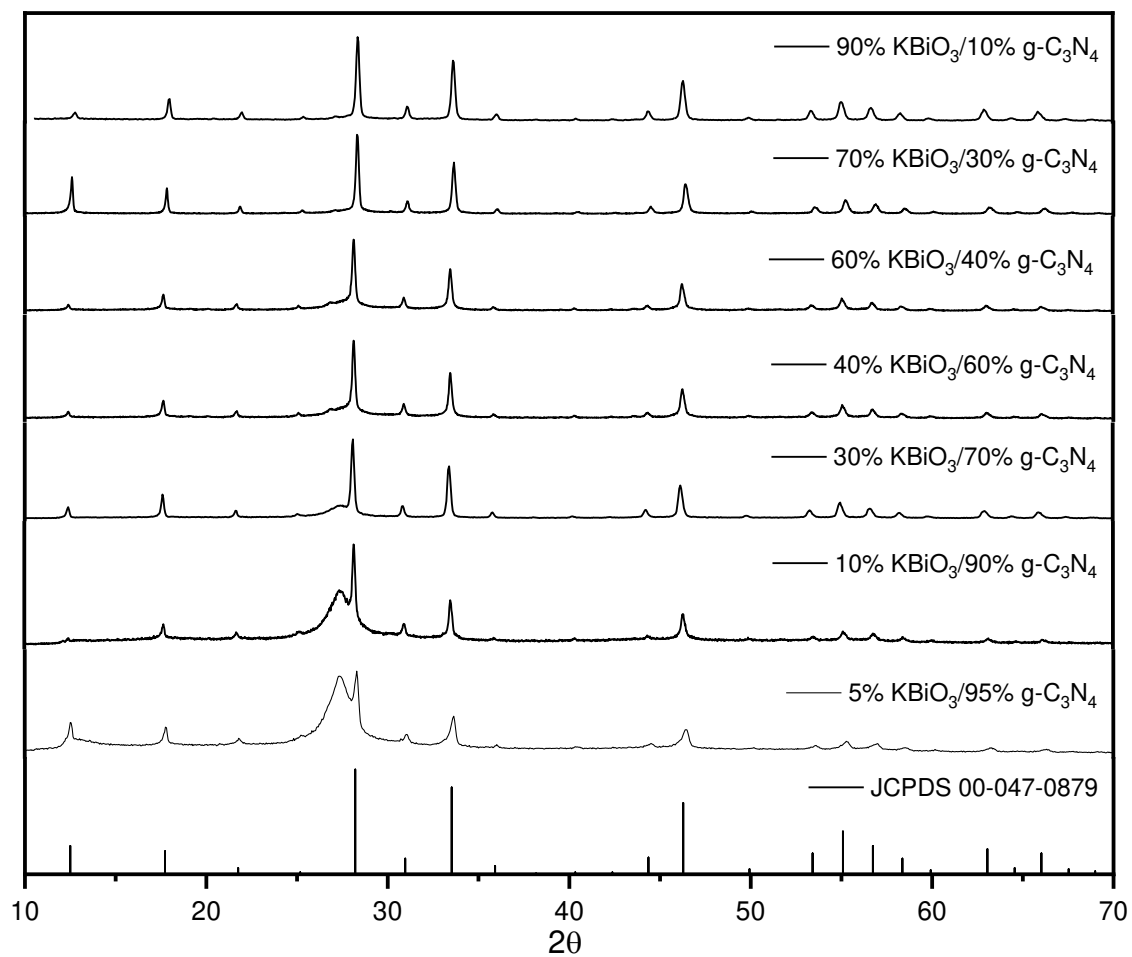
- [161] N. Zhang, Y. Zhang, Y-J Xu. **Recent Progress on GrapheneBased Photocatalysts: Current Status and Future Perspectives.** *Nanoscale* 4 (2012) 5792–5813.
- [162] X.Y. Zhang, H.P. Li, X.L. Cui, Y. Lin. **Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting.** *Journal of material chemistry.* 20 (2010) 2801-2806.
- [163] B. Lu, S. Zeng, C. Li, Y. Wang, X. Pan, L. Zhang, H. Mao, Y. Lu, Z. Ye. **Nanoscale p-n heterojunctions of BiOI/nitrogen-doped reduced graphene oxide as a high performance photocatalyst.** *Carbon* 132 (2018) 191-198
- [164] Y. Zhang, Z-R. Tang, X. Fu, Y-J. Xu. **Engineering the unique 2D mat of graphene-TiO₂ nanocomposite for photocatalytic selective transformation: What advantages does graphene have over its forebear carbon nanotube?.** *ACS Nano* 5 (2011) 7426-7435
- [165] Brauer, G. (Ed.). (2012). *Handbook of preparative inorganic chemistry* (Vol. 2). Elsevier.
- [166] Castro Beltrán, A., Sepúlveda Guzmán, S., De la Cruz Hernández, W. J., & Cruz Silva, R. (2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías*, 14(52), 34-42.
- [167] Hummer, W.S; Offeman, R.E.J. *Am. Chem Soc.* 1958, 80. 1339-1339
- [168] Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie III, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *physica status solidi (b)*, 252(8), 1700-1710.
- [169] S.C. Yan, Z.S. Li, Z.G. Zou. **Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine.** *Langmiur* 25 (2009) 10397-10401.

- [170] Zhang, J., Zhang, G., Chen, X., Lin, S., Möhlmann, L., Dołęga, G., ... & Wang, X. (2012). Co-monomer control of carbon nitride semiconductors to optimize hydrogen evolution with visible light. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(13), 3183-3187.
- [171] Wang M, Liu Z, Fang M, Tang C, Huang Z, Liu YG et al., **Enhancement in the photocatalytic activity of TiO₂ nanofibers hybridized with g-C₃N₄ via electrospinning.** *Solid State Sci* 55:1–7 (2016).
- [172] L. Yang, J. Huang, L. Shi, L. Cao, Q. Yu, Y. Jie, J. Fei, H. Ouyang , J. Ye. **A surface modification resultant thermally oxidized porous g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic hydrogen production.** *Applied Catalysis B: Environmental* 204 (2017) 335-45
- [173] Y. Zheng, Y. Jiao¹, Y. Zhu, L.H. Li, Y. Han, Y. Chen, A. Du, M. Jaroniec, S.Z. Qiao. **Hydrogen evolution by a metal-free electrocatalyst.** *Nature communications* 5 (2014) 3783.
- [174] Sun, C. Q., Sun, X. W., Tay, B. K., Lau, S. P., Huang, H. T., & Li, S. (2001). **Dielectric suppression and its effect on photoabsorption of nanometric semiconductors.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(15), 2359.
- [175] Robel, I., Gresback, R., Kortshagen, U., Schaller, R. D., & Klimov, V. I. (2009). **Universal size-dependent trend in auger recombination in direct-gap and indirect-gap semiconductor nanocrystals.** *Physical review letters*, 102(17), 177404.
- [176] Yan, X., Gao, Q., Qin, J., Hui, X., Ye, Z., Li, J., & Ma, Z. (2018). **A facile method for fabricating TiO₂/g-C₃N₄ hollow nanotube heterojunction and its visible light photocatalytic performance.** *Materials Letters*, 217, 1-4.

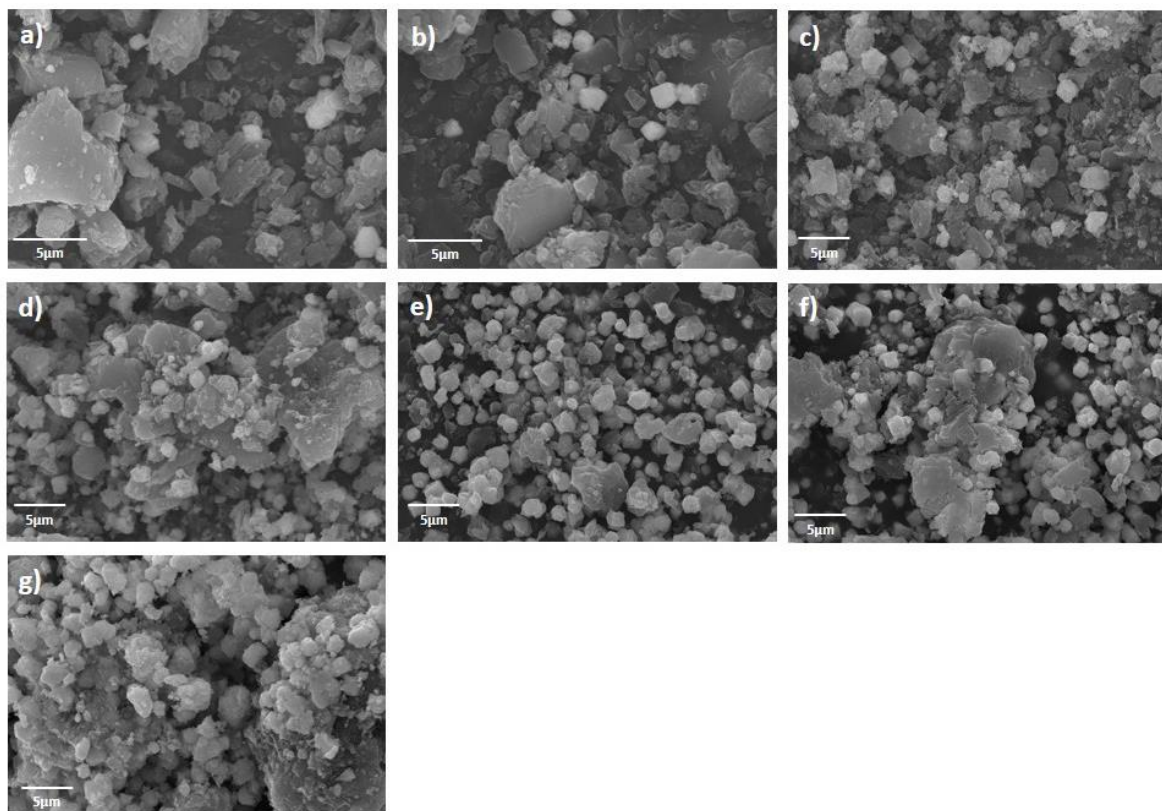
- [177] Tahir, M. B., Rafique, M., Isa Khan, M., Majid, A., Nazar, F., Sagir, M., ... & Ahmed, A. (2018). **Enhanced photocatalytic hydrogen energy production of g-C₃N₄-WO₃ composites under visible light irradiation.** *International Journal of Energy Research*, 42(15), 4667-4673.
- [178] Das, D., Shinde, S. L., & Nanda, K. K. (2016). **Temperature-Dependent Photoluminescence of g-C₃N₄: implication for temperature sensing.** *ACS applied materials & interfaces*, 8(3), 2181-2186.
- [179] Yuan, Y., Zhang, L., Xing, J., Utama, M. I. B., Lu, X., Du, K., ... & Dunin-Borkowski, R. (2015). **High-yield synthesis and optical properties of g-C₃N₄.** *Nanoscale*, 7(29), 12343-12350.
- [180] Murugan, E., Rangasamy, R., & Pakrudheen, I. (2012). **Efficient amphiphilic poly (propyleneimine) dendrimer stabilized gold nanoparticle catalysts for aqueous phase reduction of nitrobenzene.** *Science of Advanced Materials*, 4(11), 1103-1110.
- [181] C. Feng, Z. Chen, J. Hou, J. Li, X. Li, L. Xu, M. Sun, R. Zeng. **Effectively enhanced photocatalytic hydrogen production performance of one-pot synthesized MoS₂ clusters/CdS nanorod heterojunction material under visible light.** *Chemical Engineering Journal* 45 (2018) 404-413
- [182] N.K. Veldurthi, N. K. Eswar, S.A. Singh, G. Madras. **Cocatalyst free Z-schematic enhanced H₂ evolution over LaVO₄/BiVO₄ composite photocatalyst using Ag as electron mediator.** *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018) 512-523
- [183] C.J. Chang, Y.H. Wei, K.P. Huang. **Photocatalytic hydrogen production by flower-like graphene supported ZnS composite photocatalysts.** *International Journal of Hydrogen Energy*. 42 (2017) 23578-23586

[184] P. Niu, L. Zhang, G. Liu, H.M. Cheng. **Graphene-like carbon nitride nanosheets for improved photocatalytic activities**

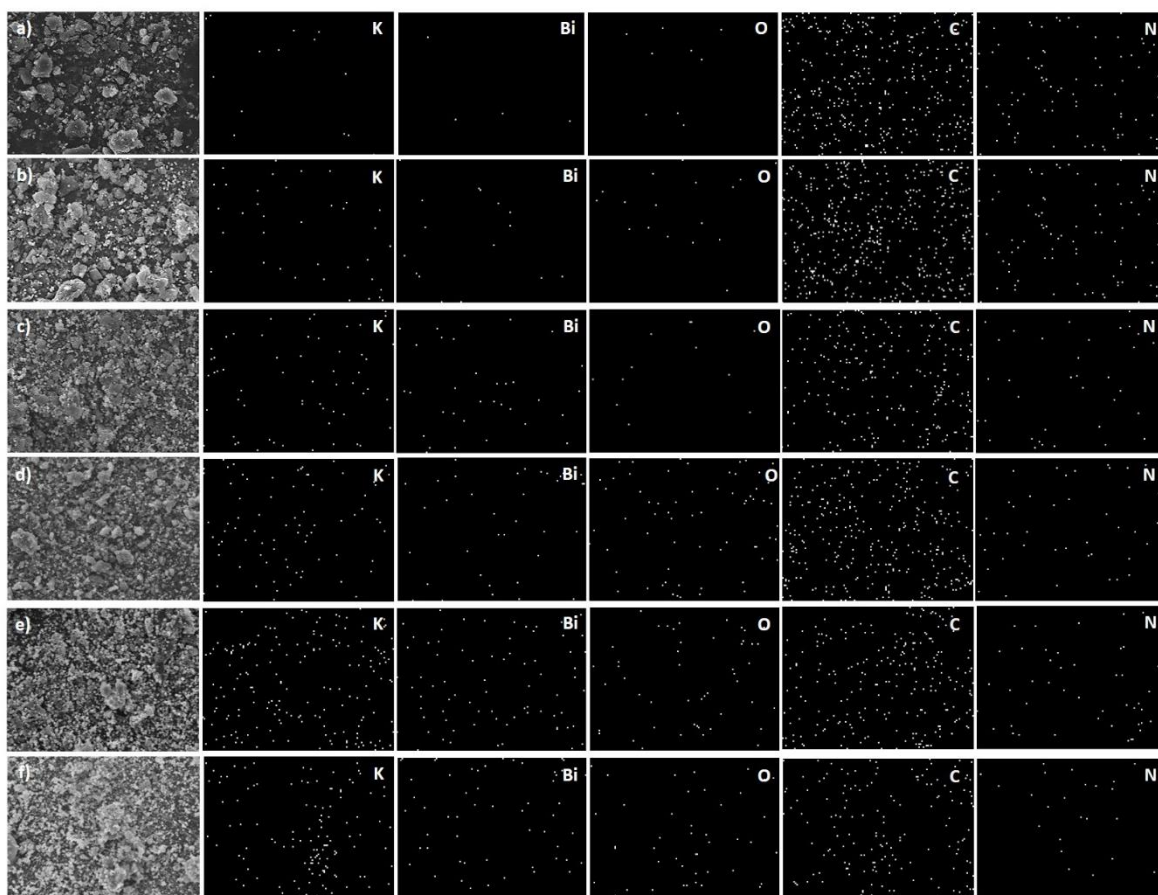
Anexo 1



Anexo 2



Anexo 3



Anexo 4

